

Tese de Mestrado

**Estudo por RMN da Moagem de Alta Energia dos
Compostos Intermetálicos $GdCo_2$ e $GdFe_2$**

Christiana Villas-Bôas Tribuzy

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
Rio de Janeiro, dezembro de 1996

*Dedico esta tese
àquele que está
sempre ao meu lado,
meu marido e
companheiro
Éverton.*

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Alberto Passos Guimarães pela orientação e grande contribuição para minha formação científica. Ao Professor Ivan S. de Oliveira pela grande ajuda no trabalho e às imprescindíveis discussões, à amizade e à agradável convivência no laboratório. Aos Professores Armando Biondo, Carlos Larica e Klinger M. Alves, pela colaboração no trabalho e, em particular, pela grande participação nas análises dos espectros de raios-X. Agradeço ao Romeu A. Pereira pelos espectros de raios-X. À minha família, pela força. Ao Laudo, pela ajuda, amizade e força. Ao Luís Sampaio, pelas conversas proveitosas e à sua amizade. Agradeço ao Professor Xia, Édson Passamani, Victor Peña e Xavier, pelas informações importantes. Agradeço aos Professores Ximenes A. da Silva e Antônio Alberto, do IME. Aos Professores Henryk Figiel e Marek Wójcik pelas sugestões e ajuda. Ao Henrique e ao Ivanildo da criogenia. Ao Pessoal da CAT: Ismar, Gabriel, Sérgio, Joselias, Marita, Marcus, Ricardo, Marcio, Marcelo, Nilton, Jabour. Aos amigos e companheiros de laboratório: Vitor, Roberto, Gustavo, Alí, Salvador, Lúcio e ao inesquecível Chico (em memória), pelo adorável convívio. Aos colegas de outros laboratórios: Dalber, Marco, Jorge, Shigueu, Boris, Serguei, Magda. Ao pessoal de Vitória: Marcos, Jair, pela ajuda, e Alfredo. Aos funcionários: Wagner, Elias, Betânia, Ivanilda, Miriam (da Dinâmica) e Neuma. Às secretárias Myriam e Vanda. Ao Pessoal da biblioteca: Denise, Baiano, Ronaldo, Fátima, Socorro, Valéria, Cida, Vera, Sérgio, Rosa. Ao Alexandre L. de Oliveira, pelas informações importantes. Ao Renan pelo auxílio com as dúvidas no editor de textos. Aos amigos: Márcia, Ana, Cris, Carlos (Alf), Isaías, Cambraia, Flávio, Hélio, Armando, Alexandre, Alexandre (engenheiro), Francisco (PF), Almério, Wagnerzinho, Handly, Claudio, Daniel, Helaÿel, Tião, Marcelão, Ricardo, Marcos, Adda, Angel, Valois, Rossano, Leo, Ladário, Andreas, Bartô, Élsio. Às companheiras de bola: Eliane, Tatiana, Aline, Georgia, Alexandra, Márcia, Charbelle e Isabel. Ao pessoal do bar do Manoel: André, Dadá, Ismael, Tião, Seu Manoel. Ao Seu Astérius e Seu Miguel. Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Utilizamos a técnica de Ressonância Magnética Nuclear para estudar a 4,2 K as propriedades hiperfinas e estruturais de amostras preparadas com até 100 h de moagem, a partir dos compostos intermetálicos cristalinos c-GdCo₂ e c-GdFe₂, com estrutura do tipo fase de Laves (C15). No sistema Gd-Co, a ressonância foi feita no núcleo de ⁵⁹Co. No sistema Gd-Fe, a ressonância foi feita nos núcleos de ¹⁵⁵Gd, ¹⁵⁷Gd e ⁵⁷Fe. Na análise das amostras empregamos também difratogramas de raios-X. A moagem de alta energia empregada causa o alargamento das linhas de raios-X devido ao aumento dos defeitos e consequente redução do tamanho dos grãos. Os espectros de difração de raios-X, de ambos sistemas, mostram que houve segregação dos elementos que formavam o composto inicial. A segregação foi verificada através das linhas de Gd, com estrutura natural modificada, que surgem nos espectros de ambos sistemas, e das linhas de Co e Fe cúbicos que surgem nos espectros respectivos dos sistemas Gd-Co e Gd-Fe, após poucas horas de moagem. O espectro de RMN do ⁵⁹Co, na amostra c-GdCo₂, apresenta uma única linha. Na amostra c-GdFe₂, os espectros dos núcleos ¹⁵⁵Gd e ¹⁵⁷Gd apresentam uma linha central e duas linhas satélites, para cada núclídeo, estas últimas, devido à interação quadrupolar destes núcleos. O Espectro de RMN do ⁵⁷Fe apresenta três linhas atribuídas a sítios de Fe magneticamente inequivalentes no c-GdFe₂. O efeito de segregação foi também observado pela técnica de RMN através dos espectros dos núcleos estudados: ⁵⁹Co, ¹⁵⁵Gd, ¹⁵⁷Gd e ⁵⁷Fe. Com o aumento do tempo de moagem, as linhas de RMN se alargam devido à distribuição dos termos extra-iônicos do campo hiperfino e também à distribuição de gradientes de campo elétrico. Observamos também, em ambos sistemas, a presença de linhas correspondentes a campos hiperfinos próximos daqueles das amostras cristalinas. Este resultado mostra que houve preservação de vizinhanças locais, cuja estrutura se aproxima daquela dos compostos cristalinos. A intensidade das linhas de RMN sofre drástica redução com o tempo de moagem, e por isso esta técnica não permitiu o acompanhamento do processo até o número máximo de horas de moagem. A RMN pôde distinguir sinais originários de domínios magnéticos e paredes de domínio. O desaparecimento das paredes de domínio, devido à redução do tamanho dos grãos, pôde ser acompanhado por meio de medidas da intensidade do sinal de RMN em função da amplitude do campo de rf.

Abstract

We have used the technique of Nuclear Magnetic Resonance to study at 4.2 K the hyperfine and structural properties of samples prepared with up to 100 h of milling, from the crystalline intermetallic compounds c-GdCo₂ and c-GdFe₂, with Laves phase type structure. In the Gd-Co system, the resonance was made on the nuclei of ⁵⁹Co. In the Gd-Fe system, the resonance was made on the nuclei of ¹⁵⁵Gd, ¹⁵⁷Gd and ⁵⁷Fe. In the analysis of the samples we have also employed X-Ray diffractograms. The high energy milling used causes the broadening of the X-Ray lines, due to the increase in the number of defects, and the consequent reduction in the size of crystalline grains. The X-Ray diffraction spectra, in both systems, show that there occurred segregation of the elements that formed the initial compounds. The segregation was verified through the Gd lines, with modified structure, that appear in the spectra of both systems, and from the lines of cubic Co and Fe that appear in the respective spectra of the Gd-Co and Gd-Fe systems, after a few hours of milling. The NMR spectrum of ⁵⁹Co in the c-GdCo₂ sample presents a single line. In the c-GdFe₂ sample, the spectra of the ¹⁵⁵Gd and ¹⁵⁷Gd nuclides present a central line and two satellite lines, for each nuclide, the latter being due to the quadrupole interaction of these nuclei. The NMR spectrum of ⁵⁷Fe presents three lines attributed to magnetically inequivalent Fe sites in c-GdFe₂. The effect of segregation was also observed by the NMR technique through the spectra of ⁵⁹Co, ¹⁵⁵Gd, ¹⁵⁷Gd and ⁵⁷Fe nuclei. With the increase in milling time, the NMR lines broaden due to the distribution of the extraionic terms of the hyperfine field and also due to the distribution of electric field gradients. We have also observed, in both systems, the presence of lines corresponding to hyperfine fields with values close to those of the crystalline samples. This result shows that there was preservation of local neighborhoods whose structure approaches that of the crystalline compounds. The intensity of the NMR lines suffers a drastic reduction with increasing milling time, and for that reason this technique did not allow us to follow the process up to the maximum milling time. NMR has been able to distinguish signals originating from magnetic domains and from domain walls. The disappearance of the domain walls due to the reduction of the size of the grains could be followed through the measurement of the NMR signal intensity as a function of rf field amplitude.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice	iv
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	x
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Os sistemas Gd-Co e Gd-Fe	2
1.2 Tipos de desordem	8
1.2.1 Distorção da rede:	8
1.2.2 Desordem topológica:	9
1.2.3 Desordem química	9
1.3 Efeitos da desordem sobre algumas propriedades magnéticas	9
1.3.1 Momento magnético	9
1.3.2 Interação de troca	11
1.3.3 Temperatura crítica (T_c)	12
1.3.4 Anisotropia magnética	14
1.4 Produção de soluções sólidas amorfas por moagem mecânica	16
1.4.1 Efeito da redução do tamanho de grão no espectro de raios-X	16
1.4.2 Tamanho crítico do grão	17
2 Interações Hiperfinas	20
2.1 Introdução	20
2.2 Contribuições intra-iônicas ao campo hiperfino	21
2.3 Contribuições extra-iônicas ao campo hiperfino	22
2.4 Interação quadrupolar elétrica	23

2.5	Interações magnética e elétrica combinadas	24
2.6	Efeitos de desordem sobre o campo hiperfino	25
3	Ressonância Magnética Nuclear e Descrição Experimental	28
3.1	RMN	28
3.1.1	Introdução	28
3.1.2	Equações de Bloch	29
3.1.3	Referencial Girante	30
3.1.4	RMN-pulsada	31
3.1.5	RMN em Materiais Magnéticos	32
3.2	Espectrômetro de RMN pulsada	36
3.2.1	Transmissor	36
3.2.2	Receptor	38
3.2.3	Duplexador	39
3.2.4	Ponta de prova	40
3.3	Aquisição e tratamento de dados	41
3.4	Preparação das amostras	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Resultados	44
4.1.1	Gd-Co	44
4.1.2	Gd-Fe	54
4.2	Discussão	68
4.2.1	Análise dos espectros de raios-X	69
4.2.2	Análise dos espectros de RMN	71
5	Conclusões	91
	Bibliografia	96

Lista de Figuras

1-1	Célula unitária da estrutura cristalina (C15) característica dos compostos RT_2	2
1-2	Diagrama de fases do sistema Gd-Co.	3
1-3	Diagrama de fases do sistema Gd-Fe.	4
1-4	Variação de T_c com o tempo de moagem do composto $TbFe_2$	7
1-5	Exemplos bidimensionais dos tipos de desordem.	8
1-6	Variação do momento magnético do cobalto nos compostos Gd-Co em função da concentração de Gd.	10
1-7	Distribuição de campos hiperfinos nos núcleos ^{161}Dy , ^{57}Fe e ^{59}Co respectivos às amostras amorfas de $DyNi_3$, $Fe(OH)_3nH_2O$ e $Co_{81}P_{19}$	11
1-8	Diagrama que representa a probabilidade de haver uma interação de troca com um valor J em: (a) um cristal e (b) um amorfo.	12
1-9	Variação de T_c em compostos cristalinos GdT_x , onde $T = Fe$ ou Co , com a concentração de Gd.	13
1-10	Variação de T_c em compostos cristalinos RFe_2 e amorfos, com o fator de de Gennes.	14
1-11	Algumas estruturas magnéticas em amorfos com duas sub-redes: (a) ferrimagnetismo e (b) sperimagnetismo.	15
1-12	Difração de raios-X em uma situação não ideal.	16
1-13	(a) Efeito da diminuição do tamanho do grão nas linhas de raios-X. (b) Situação ideal em que a difração ocorre no ângulo de Bragg (θ_B) exato.	18
1-14	(a) Elipsóide prolato com magnetização uniforme (modomíno). (b) Ilustração da configuração de momentos atômicos num elipsóide prolato, com anisotropia cristalina desprezível.	18
2-1	Efeito da perturbação devido à interação quadrupolar sobre os níveis magnéticos de um sistema com spin nuclear $I = 3/2$	25
2-2	Variação do campo hiperfino do ^{59}Co com o momento magnético do Co em amostras cristalinas e amorfas a base de Co.	26

3-1	Representação esquemática da situação de ressonância num sistema com spin nuclear $I = 3/2$	29
3-2	(a) Sequência de pulsos $\pi/2$ e π . O decaimento da indução livre aparece após a aplicação do pulso $\pi/2$, e o eco de spin aparece no instante de tempo $2t$, após a aplicação do pulso π . (b) Formação do eco de spin.	32
3-3	Mecanismo de formação do fator de amplificação num domínio magnético.	34
3-4	Mecanismo de formação do fator de amplificação numa parede de domínio.	34
3-5	Dependência da amplitude do eco de spin com a potência de rf no Fe metálico em pó.	36
3-6	Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN.	37
3-7	Diagrama do modulador.	38
3-8	Diagrama do receptor.	39
3-9	Diagrama do duplexador.	40
3-10	Circuito do tipo filtro “passa-baixa” de uma única célula.	41
4-1	Padrões de difração de raios-X das amostras preparadas por moagem a partir do composto intermetálico GdCo ₂	45
4-2	Espectros de RMN do ⁵⁹ Co das amostras preparadas por moagem a partir do c-GdCo ₂ . As linhas contínuas são os ajustes de mínimos quadrados com uma lorentziana.	46
4-3	Variação da largura de linha de RMN com o tempo de moagem nas amostras moídas a partir do GdCo ₂ . A reta é apenas um guia para os olhos.	47
4-4	Variação do baricentro da linha de RMN com o tempo de moagem nas amostras moídas a partir do GdCo ₂ . A reta é apenas um guia para os olhos.	48
4-5	Espectro de RMN da amostra de GdCo ₂ moída durante 7 h, ajustado com duas lorentzianas.	48
4-6	Dependência da intensidade do sinal de RMN com $B_1/B_{1\max}$ no c-GdCo ₂ (potência $\propto B_1^2$).	50
4-7	Espectros de RMN do c-GdCo ₂ medidos com potências de rf diferentes.	50
4-8	Dependência da intensidade do sinal de RMN com a potência de r.f. para diferentes tempos de moagem do sistema Gd-Co.	51
4-9	Espectros de RMN do ⁵⁹ Co, até 5 h de moagem, medidos com $B_1/B_{1\max} = 0,11$; as linhas contínuas são ajustes com uma única lorentziana.	52
4-10	Variação da largura de linha de RMN com o tempo de moagem no sistema Gd-Co para dois valores da potência de r.f.	53

4-11	Padrões de difração de raios-X das amostras preparadas por moagem a partir do composto intermetálico $GdFe_2$	55
4-12	Espectros de RMN do ^{155}Gd das amostras preparadas por moagem a partir do c- $GdFe_2$ ($B_1/B_{1max} = 0,18$).	56
4-13	Espectros de RMN do ^{157}Gd das amostras preparadas por moagem a partir do c- $GdFe_2$ ($B_1/B_{1max} = 0,18$).	57
4-14	Variação da largura da linha de RMN com o tempo de moagem nos espectros de (a) ^{155}Gd e (b) ^{157}Gd	59
4-15	Dependência da intensidade do sinal de RMN do ^{155}Gd com a potência de r.f. na amostra cristalina de $GdFe_2$	60
4-16	Dependência da intensidade do sinal de RMN do ^{155}Gd com a potência de r.f. para diferentes tempos de moagem no sistema Gd-Fe.	61
4-17	Espectros de RMN do ^{155}Gd no sistema Gd-Fe medidos com $B_1/B_{1max} = 0,08$	62
4-18	Espectros de RMN do ^{157}Gd no sistema Gd-Fe medidos com $B_1/B_{1max} = 0,08$	63
4-19	Espectros de RMN do ^{155}Gd no sistema Gd-Fe medidos com $B_1/B_{1max} = 1$	64
4-20	Espectros de RMN do ^{157}Gd no sistema Gd-Fe medidos com $B_1/B_{1max} = 1$	65
4-21	Variação da largura de linha de RMN do ^{155}Gd com o tempo de moagem no sistema Gd-Fe, para dois valores diferentes da potência de r.f.	66
4-22	Variação da largura de linha de RMN do ^{157}Gd com o tempo de moagem no sistema Gd-Fe, para dois valores diferentes da potência de r.f.	66
4-23	Espectros de RMN feitos na região de ressonância do ^{57}Fe no composto $GdFe_2$ com até 1 h de moagem.	67
4-24	Espectro de difração de raios-X de uma rede fcc de Gd, obtido por simulação, e espectro da amostra moída durante 15 h a partir do $GdFe_2$	70
4-25	Dependência do sinal de RMN com a potência de r.f. segundo a equação 4.2.	74
4-26	Gráfico de barras correspondente ao cálculo das linhas de RMN dos isótopos $^{155,157}Gd$ no composto cristalino $GdFe_2$	78
4-27	Dependência do sinal de RMN com a potência de rf segundo o modelo de M. B. Stearns, para paredes de domínio.	79
4-28	Comparação entre a curva de dependência da intensidade do sinal de RMN versus potência de r.f. na amostra de $GdFe_2$ moída durante 1 h, e aquela segundo o modelo proposto por M. B. Stearns, para paredes.	79
4-29	Resposta da bobina utilizada para medir o sinal do isótopo ^{155}Gd	82

4-30	Dependência angular $f(\theta)$ da contribuição dipolar para o caso em que a magnetização se encontra no plano $(1\bar{1}0)$, em função do ângulo ψ entre as direções $[001]$ e $[uvw]$	84
4-31	Resposta da bobina utilizada para medir o sinal do ^{57}Fe no sistema Gd-Fe.	85
4-32	Espectros de RMN do ^{57}Fe na região de ressonância do Fe metálico para diferentes tempos de moagem.	87
4-33	Espectro de RMN típico do Fe metálico a 4,2 K.	88

Lista de Tabelas

1.1	Parâmetros magnéticos dos compostos GdCo_2 e GdFe_2	3
1.2	Parâmetros nucleares dos isótopos $^{155,157}\text{Gd}$, ^{59}Co e ^{57}Fe	4
4.1	Posição (2θ) das linhas de raios-X das amostras c- GdCo_2 e da amostra com tempo de moagem de 10 h.	47
4.2	Frequência e campo hiperfino do baricentro da linha e largura de linha de RMN, em função do tempo de moagem (Tempo), obtidos pelos ajustes dos espectros do ^{59}Co no Gd-Co (figura 4-2).	49
4.3	Frequência e campo hiperfino do baricentro da linha e largura de linha, em função do tempo de moagem (Tempo), obtidos a partir dos ajustes dos espectros do ^{59}Co no Gd-Co da figura 4-9.	53
4.4	Posição (2θ) das linhas de raios-X das amostras de GdFe_2 moídas durante 0 h, 1 h e 7 h.	54
4.5	Posição e largura das linhas de RMN do ^{155}Gd em função do tempo de moagem, obtidas pelos ajustes dos espectros da fig. 4-12.	58
4.6	Posição e largura das linhas de RMN do ^{157}Gd em função do tempo de moagem, obtidas a partir dos ajustes dos espectros da fig. 4-13.	58
4.7	Campo hiperfino do Gd correspondente às linhas dos espectros dos núcleos $^{155,157}\text{Gd}$ das fig. 4-12 e 4-13, em função do tempo de moagem.	59
4.8	Posição e largura das linhas de RMN do ^{155}Gd em função do tempo de moagem, obtidas a partir dos ajustes dos espectros da fig. 4-17.	61
4.9	Posição e largura das linhas de RMN do ^{157}Gd em função do tempo de moagem, obtidas a partir dos ajustes dos espectros da fig. 4-18.	61
4.10	Campo hiperfino do Gd correspondente às linhas dos espectros dos núcleos $^{155,157}\text{Gd}$ das fig. 4-17 e 4-18, em função do tempo de moagem.	62
4.11	Posição e largura das linhas de RMN do ^{155}Gd em função do tempo de moagem, obtidas a partir dos ajustes dos espectros da fig. 4-19.	63

4.12	Posição e largura das linhas de RMN do ^{157}Gd em função do tempo de moagem, obtidas a partir dos ajustes dos espectros da fig. 4-20.	64
4.13	Campo hiperfino do Gd correspondente às linhas dos espectros dos núcleos $^{155,157}\text{Gd}$ das fig. 4-19 e 4-20, em função do tempo de moagem.	65
4.14	Frequências centrais e larguras das linhas dos espectros de RMN na região de ressonância do ^{57}Fe no composto GdFe_2	68
4.15	Campos efetivos encontrados para as linhas dos espectros de RMN na região de ressonância do ^{57}Fe no composto GdFe_2	68
4.16	Contribuição dipolar ao espectro de RMN conforme sua dependência angular.	83
4.17	Expressão analítica para $f_i(\theta)$ no caso da magnetização no plano $(1\bar{1}0)$	85

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O interesse prático em compostos intermetálicos de metais de transição (T) e terras-raras (R) está fundamentado na idéia de se aproveitar as propriedades magnéticas intrínsecas de cada componente: as terras-raras apresentam alto momento magnético por átomo e forte anisotropia magneto-cristalina, enquanto que os metais de transição apresentam forte acoplamento magnético dos momentos. As pesquisas neste tema se intensificaram após a descoberta de que estes compostos poderiam ser usados como base para o desenvolvimento de ímãs permanentes.

O magnetismo R-T representa uma vasta área de pesquisas, uma vez que o número de compostos que podem ser formados é muito grande. O fato de a substituição de uma terra-rara por outra não afetar estruturalmente o composto devido à similaridade química entre as terras-raras, é bastante explorado. Isto permite o estudo de sistemáticas como, por exemplo, a variação dos parâmetros magnéticos com o fator de de Gennes. A semelhança estrutural dos pseudo-binários com os binários permite vários estudos interessantes, como por exemplo, a obtenção das contribuições individuais de R ou T para o campo hiperfino num certo núcleo.

Esta tese tem como objetivo estudar as modificações nas propriedades magnéticas e estruturais induzidas pelo processo de moagem de alta energia nos compostos GdCo_2 e GdFe_2 . A técnica utilizada para o estudo foi a Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Na análise empregamos também os espectros obtidos por difração de raios-X.

No decorrer deste capítulo apresentaremos alguns trabalhos nos quais a técnica de moagem foi aplicada. Falaremos também dos efeitos decorrentes da não cristalinidade sobre alguns parâmetros magnéticos, e consequências da redução do tamanho dos cristalitos. No capítulo 2 descreveremos as contribuições ao campo hiperfino em cristais

e alguns efeitos decorrentes da perda da cristalinidade sobre o campo hiperfino. No capítulo 3 faremos uma descrição da técnica de RMN, do espectrômetro de RMN e outros detalhes experimentais. No capítulo 4 apresentaremos os resultados e discussões da tese, e finalmente, no capítulo 5, as conclusões.

Os compostos intermetálicos estudados nesta tese são do tipo RT_2 , onde $R = Gd$ e $T = Co, Fe$. A seguir apresentaremos brevemente suas propriedades cristalográficas e magnéticas.

1.1 Os sistemas Gd-Co e Gd-Fe

Os compostos $GdCo_2$ e $GdFe_2$ apresentam a estrutura cristalina do $MgCu_2$, que é uma estrutura do tipo fase de Laves C15. Possuem simetria cúbica e os respectivos parâmetros de rede são iguais a $a_0 = 7,25 \text{ \AA}$ [1] e $a_0 = 7,39 \text{ \AA}$ [2]. A célula unitária da estrutura C15 está mostrada na figura 1-1.

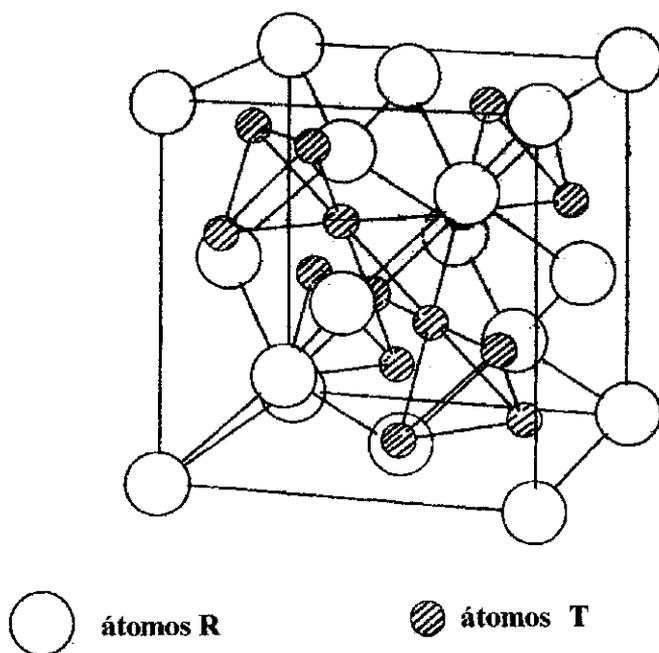


Figura 1-1: Célula unitária da estrutura cristalina (C15) característica dos compostos RT_2 . Os átomos de terra-rara (R) ocupam sítios de simetria cúbica, enquanto que os átomos de metal de transição (T) ocupam sítios de simetria trigonal.

O diagrama de fases do sistema Gd-Co, mostrado na figura 1-2, comporta um grande número de compostos binários com estruturas bem definidas, tanto ricos em Co como em

Gd. No sistema Gd-Fe existem somente compostos ricos em Fe. Seu diagrama de fases é mostrado na figura 1-3.

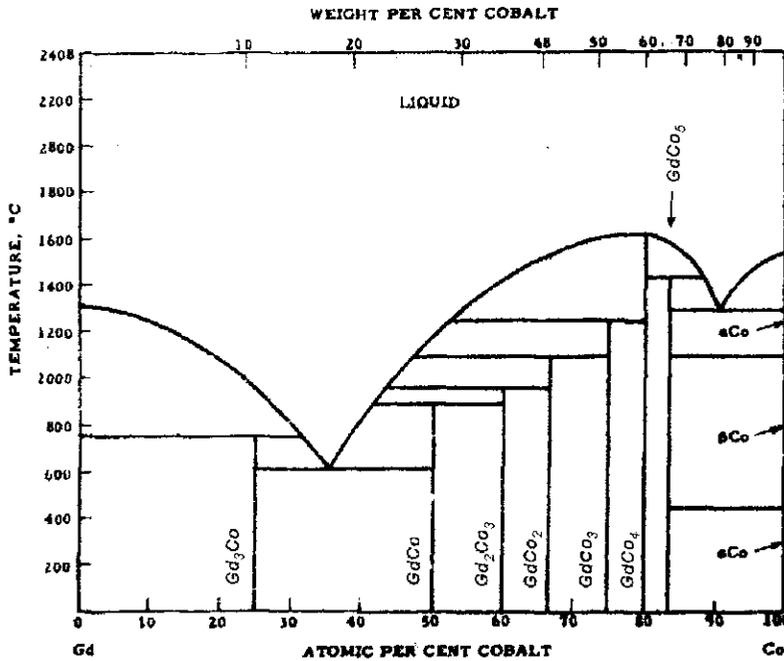


Figura 1-2: Diagrama de fases do sistema Gd-Co.

Tanto o GdCo₂ quanto o GdFe₂ apresentam acoplamento do tipo ferrimagnético entre os momentos magnéticos do Gd e do metal de transição. Algumas propriedades magnéticas desses compostos estão apresentadas na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Parâmetros magnéticos dos compostos GdCo₂ e GdFe₂.

Composto	$\mu_s(\text{Gd})$ (μ_B)	$\mu_s(\text{T})$ (μ_B)	T_c (K)	Ordem magnética	Ref.
GdCo ₂	7	1,02	395-420	Ferri	[3, 4]
GdFe ₂	7	1,6	785-810	Ferri	[5, 4]

Os núcleos nos quais foram observadas as ressonâncias pertencem aos isótopos ^{155,157}Gd, ⁵⁹Co e ⁵⁷Fe. Na tabela 1.2 listamos os parâmetros nucleares do estado fundamental de cada isótopo, relevantes na análise dos espectros de RMN, tais como: spin nuclear I, fator giromagnético γ , momento magnético nuclear μ e momento de quadrupolo Q; também apresentamos a abundância natural isotópica.

Por razões tanto tecnológicas quanto científicas, os materiais magnéticos amorfos têm

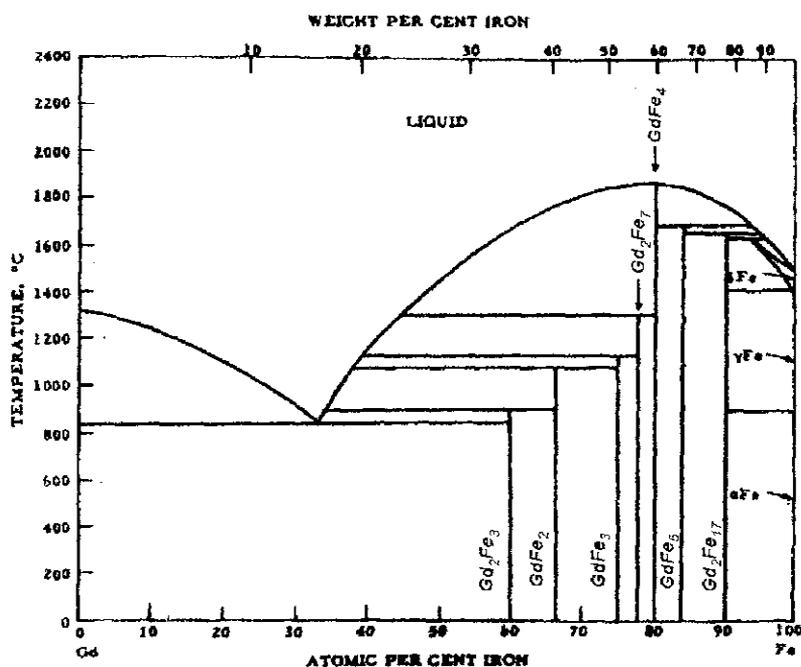


Figura 1-3: Diagrama de fases do sistema Gd-Fe.

Tabela 1.2: Parâmetros nucleares dos isótopos $^{155,157}\text{Gd}$, ^{59}Co , ^{57}Fe * [6], ** [7].

Isótopo	Spin nuclear	$\gamma / 2\pi$ (MHz / T)*	μ (μ_N)**	Abundância natural isotópica (%)	Momento de quadrupolo nuclear (10^{-28}m^2)
^{155}Gd	3/2	1,307	-0,2591(5)	14,73	1,59
^{157}Gd	3/2	1,713	-0,3398(7)	15,68	1,69
^{59}Co	7/2	10,054	4,627(9)	100	0,42
^{57}Fe	1/2	1,3756	0,09044(7)	2,2	—

sido bastante estudados nas últimas décadas. Do ponto de vista tecnológico, amorfos ferromagnéticos contendo grandes concentrações de Fe ou Co frequentemente são materiais magneticamente moles, equivalentes ou mais macios que os cristalinos convencionais. Esses materiais têm sido aplicados na construção de transformadores, ou usados como dispositivos de gravação magnética. Outros materiais mais duros são empregados como ímãs permanentes.

Cientificamente, os amorfos magnéticos representam um desafio para os modelos correntes, uma vez que suas propriedades não podem ser entendidas nos padrões das teorias tradicionais, que se fundamentam na simetria de translação e periodicidade da rede cristalina [8].

Em 1960, Gubanov [9] mostrou teoricamente a existência de ferromagnetismo num sólido amorfo. Para um material ser magnético, é necessário somente a existência de momentos magnéticos atômicos e que estes interajam no sólido via interação de troca. Este trabalho foi reconhecido uma década depois, quando os interesses se voltaram para as possibilidades tecnológicas da utilização de ferromagnetos amorfos.

Outra razão do interesse no estudo desses materiais é a possibilidade da formação de ligas em proporções estequiométricas inexistentes no caso cristalino, proporcionando a oportunidade de estudos de propriedades magnéticas variando continuamente a concentração dos componentes da liga [10].

Existem várias técnicas de preparação de ligas amorfas, como a conhecida por “melt spinning”, que consiste no congelamento da estrutura a partir da fase líquida. O material é resfriado numa taxa em torno de $10^6 - 10^{10}$ K/s, na qual a nucleação ou crescimento de fases cristalinas é inibida [11]. Outro método é a condensação de um gás sobre um substrato frio, que resulta na produção de filmes amorfos. Estas técnicas permitem a obtenção de materiais amorfos com espessuras limitadas.

Nos últimos dez anos foram desenvolvidas técnicas que envolvem uma Reação de Estado Sólido (RES), ou seja, processos de difusão isotérmicos abaixo da temperatura de cristalização. Entre elas está a técnica de moagem a altas energias. Existem dois tipos de moagem. A primeira, conhecida como Formação Mecânica de Ligas (“Mechanical Alloying”), parte dos elementos cristalinos puros, em quantidades pré-estabelecidas, para formar a liga na composição desejada. Não apresenta problemas quanto à produção de ligas a partir de elementos com diferentes pontos de fusão. Inibe a nucleação ou crescimento de fases cristalinas em temperaturas abaixo da temperatura de cristalização.

Outra técnica é a conhecida como moagem mecânica (“Mechanical Milling” - MM)

que parte do composto intermetálico cristalino. Envolve processos como fragmentação e deformação plástica dos grãos. A introdução de defeitos na rede inicialmente cristalina, provoca um aumento da energia livre induzindo uma transição cristalina-amorfa [12]. A moagem mecânica tem sido utilizada em vários ramos da ciência e indústria sendo um dos estágios necessários na preparação de ímãs permanentes à base de metais 4f-3d. Também tem sido utilizada na produção de ligas metaestáveis amorfas e nanocristalinas partindo do composto policristalino. As técnicas de moagem constituem uma forma de se produzir material amorfo em grande quantidade (“bulk”). São consideradas técnicas de baixo custo, mas apresentam a desvantagem da possível contaminação da amostra com o material da ferramenta de moagem, após muitas horas de moagem.

Num sólido amorfo as posições atômicas não são completamente aleatórias como num gás. O fato de os átomos estarem em contato por meio de ligações químicas, impõe uma certa regularidade nas vizinhanças locais e as posições atômicas apresentam forte correlação nas primeiras camadas atômicas. Esta correlação desaparece após pequenas distâncias interatômicas. Por isso se usa dizer que num sólido amorfo existe apenas ordem de curto alcance [13].

Existem alguns trabalhos que comparam as propriedades estruturais e magnéticas em amorfos preparados por diferentes técnicas. Fukamichi et al. [14] encontraram estruturas atômicas semelhantes em amostras de YCo_2 preparadas por moagem (MM) e filmes amorfos (preparados pela técnica de Deposição por Pulverização Catódica - “Sputtering”), e encontraram ainda distâncias Y-Y maiores e distâncias Y-Co e Co-Co menores que no caso cristalino. Quanto às propriedades magnéticas, os filmes amorfos apresentaram magnetização de saturação 10% maior que no pó preparado por moagem. Esta diferença foi atribuída a um desvio da composição nominal em virtude de oxidação ou contaminação da amostra com o material da ferramenta de moagem.

Yermakov et al. [15] encontraram propriedades tais como magnetização e T_c iguais em amostras amorfas de YCo_2 preparadas por MM, e aquela preparada por condensação do vapor sobre um substrato congelado. Nas primeiras horas de moagem (≤ 5 h), observaram aumento nos valores dos parâmetros magnéticos (magnetização e T_c) e a explicação é baseada na redução da transferência de carga dos primeiros vizinhos de terra-rara para a banda 3d.

V. Rodriguez [12] comparou amorfos do sistema Fe-Sc, produzidos por MM e soluções sólidas cristalinas produzidas por congelamento de vapor. Observou que as duas formas de preparação levaram a amostras com diferentes coordenações locais nos sítios do Fe.

Barinov et al. [16] compararam as propriedades de $TbFe_2$ e $TbCo_2$ amorfos preparados por MM e filmes amorfos com a mesma composição química. Observaram que a cinética de transformação dos parâmetros magnéticos do estado cristalino para o amorfo, é a mesma, independentemente da técnica de preparação. Porém, os valores dos parâmetros encontrados para os dois tipos de amostras não são idênticos, pois dependem do tempo de fragmentação das partículas ou da taxa de resfriamento do filme. Na figura 1-4 é mostrada a variação de T_c com o tempo de moagem do $TbFe_2$. Neste trabalho também foi observado que após 1 h de moagem do $TbFe_2$ a amostra apresentou não uniformidade estrutural e magnética: uma fase com $T_c \simeq 700$ K atribuída à fase inicial cristalina, e uma segunda fase, com $T_c \simeq 400$ K, que o autor atribuiu à uma fase amorfa.

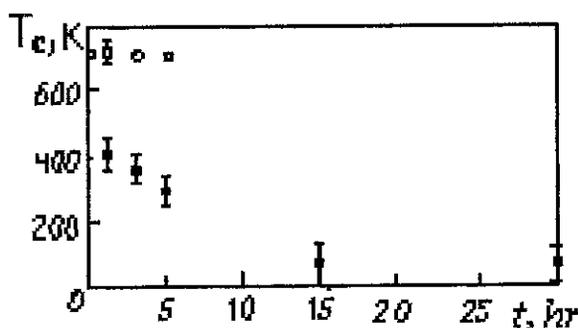


Figura 1-4: Variação de T_c com o tempo de moagem do composto $TbFe_2$. Os círculos abertos correspondem à fase inicial cristalina e os círculos fechados correspondem à fase amorfa [16].

Weeber [11] apresentou uma série de compostos intermetálicos onde a amorfização foi induzida por MM.

H. Wada [17] estudou amostras preparadas por MM a partir do composto YFe_2 . Observou que o processo de moagem induziu uma segregação dos elementos da amostra. Através de medidas de Mössbauer e difração de raios-X, constatou a presença de uma liga amorfa Y-Fe e Fe bcc após 6 h de moagem.

C. Larica et al. [18] estudaram amostras de YFe_2 preparadas por MM através das técnicas de espectroscopia Mössbauer, RMN e difração de raios-X. Diferentemente do que foi observado por H. Wada, citado acima, não houve segregação dos elementos que compunham o composto inicial. O estado amorfo estável foi atingido após 30 h de moagem. Com 50 h de moagem a temperatura de Curie decresceu a um valor menor que 100 K, muito abaixo daquele medido no composto original ($T_c \sim 542$ K).

Passamani et al. [19] estudaram o processo de amorfização por MM no sistema $ScFe_2$.

A fase amorfa foi atingida após 116 h de moagem, apresentando um valor de T_c reduzido com relação ao mesmo no composto inicial. Abaixo de T_c o sistema apresenta ordenamento ferromagnético.

T. Alonso et al. [20] utilizaram a MM para obter fases fcc metaestáveis de vários lantanídeos, como Nd, Sm, Gd e Dy.

1.2 Tipos de desordem

É possível distinguir três tipos de desordem num sólido [21]. Na figura 1-5 estes estão exemplificados bi-dimensionalmente.

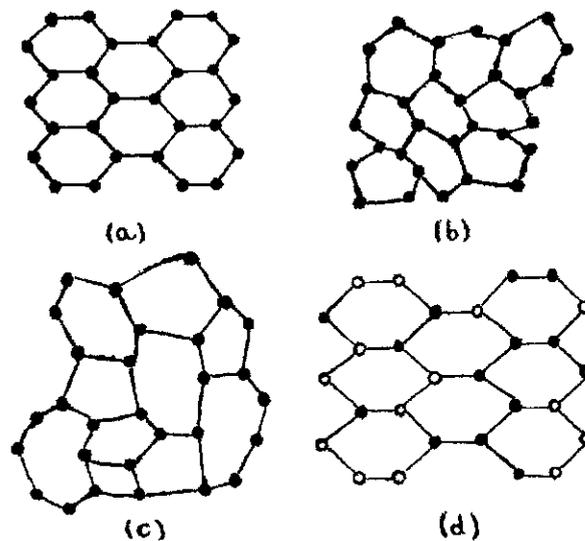


Figura 1-5: Exemplos bidimensionais dos tipos de desordem. (a) Rede cristalina; (b) distorção; (c) desordem topológica; (d) desordem química.

1.2.1 Distorção da rede:

Entendemos por distorção da rede cristalina a ocorrência de defeitos sob a forma de células de diferentes tamanhos, onde a periodicidade estrutural da rede é destruída, como ilustrado na figura 1-5b. É o tipo mais simples de desordem.

1.2.2 Desordem topológica:

Este tipo de desordem leva à situação em que, além das células sofrerem deformações, também englobam diferentes quantidades de átomos por célula (figura 1-5c). Este tipo de desordem é tal que não é possível realizar uma deformação que resulte novamente na rede cristalina original (figura 1-5a), como ocorre no caso em que há simplesmente distorção. É essencial para formar um sólido amorfo.

1.2.3 Desordem química

Ocorre por exemplo numa liga AB, onde existe desordem na ocupação dos sítios pelos átomos na rede, porém esta mantém sua cristalinidade (figura 1-5d). A desordem química pode co-existir tanto com a simples distorção da rede, quanto com a desordem topológica.

1.3 Efeitos da desordem sobre algumas propriedades magnéticas

1.3.1 Momento magnético

Nos metais de terra-rara, o momento magnético é devido aos elétrons da camada 4f e estes se encontram bem localizados no interior do átomo. Nos metais de transição, o momento é devido à polarização dos elétrons da camada incompleta 3d, que é uma camada mais externa e assim, estes interagem diretamente com as cargas vizinhas.

A formação de um composto R-M, onde R é uma terra-rara e M, um metal de transição, leva à associação de uma banda estreita 3d com uma 5d mais larga. Em geral o valor do momento magnético do metal de transição decresce, em relação ao seu valor no metal puro, com o aumento da quantidade de terra-rara na liga. A figura 1-6 é um exemplo deste comportamento em amostras do sistema R-Co [5]. Este efeito é explicado como um resultado da transferência de elétrons de condução 5d e 6s da terra-rara para a banda 3d do metal de transição [22].

No caso das terras-raras, o momento magnético pode ser considerado, em boa aproximação, não modificado em relação ao seu valor no íon livre, devido à blindagem da camada 4f do seu exterior.

Quando há desordem numa liga R-T, a inequivalência de sítios leva a uma distribuição de magnitudes dos momentos atômicos [23]. No caso dos metais de transição, esta dis-

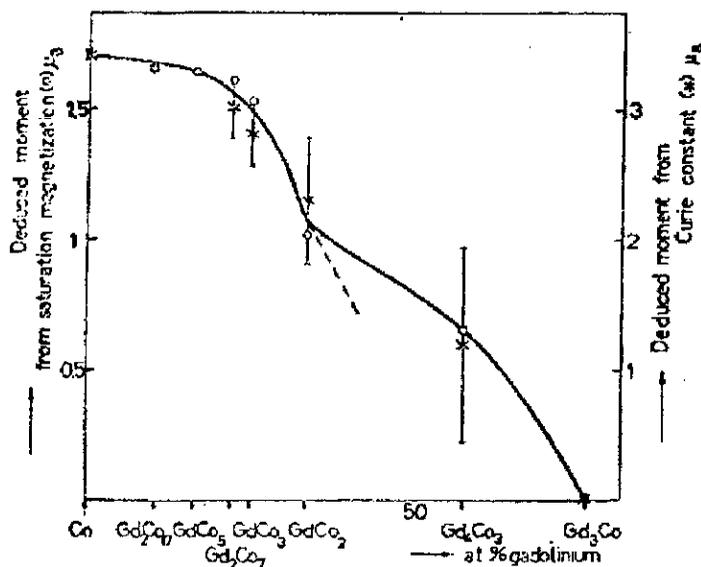


Figura 1-6: Variação do momento magnético do cobalto nos compostos Gd-Co em função da concentração de Gd [5].

tribuição pode ser bem larga devido ao caráter menos localizado dos elétrons 3d. A distribuição de carga é afetada pelas diferentes distâncias e números de primeiros vizinhos, podendo haver situações em que coexistem átomos de um mesmo elemento, com momento, e sem momento magnético [21]. Nas terras-raras, a distribuição de magnitudes de momentos é bem estreita, novamente devido à blindagem da camada 4f em relação às cargas vizinhas. A figura 1-7 mostra a distribuição de campos hiperfinos para esses dois casos. Como o campo hiperfino, em muitos casos, é proporcional ao momento magnético, esta figura ilustra aproximadamente as distribuições de momentos magnéticos na terra-rara e no metal de transição.

Em geral, nos amorfos R-T₂, as distâncias R-R são de 10% a 15% maiores e as densidades 4% a 11% mais baixas que nos correspondentes compostos cristalinos [24]. Além da distribuição de momentos magnéticos, vários autores [25, 15, 26] encontraram em amostras de R-Co₂ e R-Fe₂ amorfas, preparadas por diferentes técnicas, um aumento do momento magnético do metal de transição. Esta tendência é explicada pela diminuição da transferência de carga dos vizinhos R próximos para a banda 3d, em virtude da menor densidade no estado amorfo.

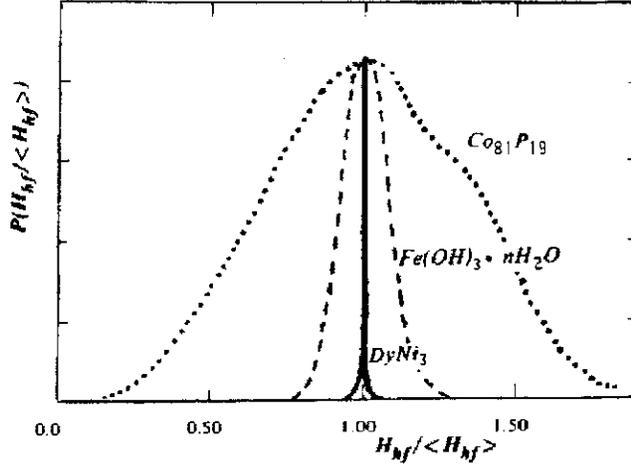


Figura 1-7: Distribuição de campos hiperfinos nos núcleos ^{161}Dy , ^{57}Fe e ^{59}Co respectivos às amostras amorfas de DyNi_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}_{81}\text{P}_{19}$ [23].

1.3.2 Interação de troca

Podem-se distinguir três tipos principais de interação de troca num metal R-T: são as R-R, T-T e R-T. Em geral, a interação de troca é descrita pelo Hamiltoniano de Heisenberg:

$$H_{ij} = -J_{ij}S_iS_j \quad (1.1)$$

onde J_{ij} é a integral de troca, que expressa uma interação efetiva entre os momentos atômicos. Na interação T-T esta superposição é direta e este tipo de interação é a mais forte quando comparadas às interações R-R e R-T.

A interação R-R entre os momentos localizados 4f é uma interação indireta de longo alcance explicada pelo modelo RKKY. Neste modelo, o íon de terra-rara interage com os elétrons de condução, dando origem a uma polarização de spin, que por sua vez interage com o íon de terra-rara vizinho. É uma interação relativamente fraca, comparada às demais. A interação R-T se processa também indiretamente entre os spins 4f e 3d devido ao caráter localizado dos elétrons 4f.

O tipo de acoplamento entre os spins magnéticos, paralelo ou antiparalelo, é expresso através do sinal da integral de troca. Observa-se que o acoplamento entre os spins 4f e 3d é antiparalelo [27]. Uma interpretação desse fenômeno foi proposta por Campbell [28]. Segundo ele, existe uma interação de troca intra-atômica entre os spins eletrônicos da terra-rara 4f-5d positiva, e uma interação antiferromagnética entre os spins polarizados 5d com os 3d. A natureza da interação 5d-3d é fundamentada no fato de que a banda

d no Fe, Co e Ni é mais da metade preenchida, enquanto que a banda d na terra-rara é menos da metade preenchida. Troper et al. [29] propuseram um modelo alternativo, onde também os elétrons d são a principal via da interação 4f-3d.

Em amorfos, a desordem estrutural diminui o livre caminho médio dos elétrons de condução, resultando numa menor polarização dos mesmos [30]. Desta forma, as interações de troca indiretas podem ficar reduzidas. É esperado que uma distribuição de interações de troca ocorra, devido à inequivalência das distâncias entre os primeiros vizinhos [13]. A probabilidade de encontrarmos uma interação de troca com uma dada magnitude ou sinal, pode ser representada num diagrama $P(J)$ versus J , como na figura 1-8. Num cristal, este diagrama consiste em uma ou mais funções delta [21]. Num amorfo a desordem alarga os picos e o diagrama engloba interações de ambos os sinais.

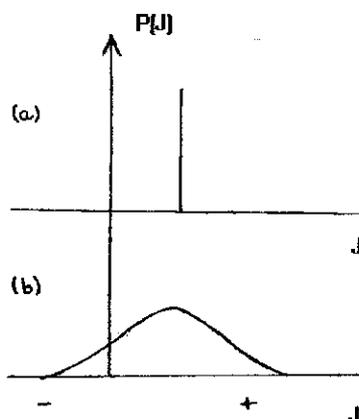


Figura 1-8: Diagrama que representa a probabilidade de haver uma interação de troca com um valor J em: (a) um cristal e (b) um amorfo.

1.3.3 Temperatura crítica (T_c)

Nos compostos cristalinos R-T, dependendo se $T = \text{Fe}$ ou $T = \text{Co}$, observa-se um comportamento oposto no valor de T_c , com o aumento da concentração de R. No primeiro caso, observa-se um aumento do valor de T_c , e no segundo, uma diminuição, como mostrado na figura 1-9 [31].

Para $T = \text{Fe}$, o mecanismo que explica o comportamento de T_c está relacionado à variação das constantes de troca R-R, Fe-Fe e R-Fe com o aumento da concentração de R.

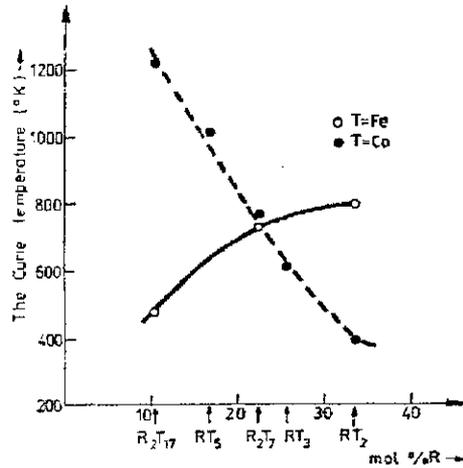


Figura 1-9: Variação de T_c em compostos cristalinos GdT_x , onde $T = Fe$ ou Co , com a concentração de Gd [31].

Para $T = Co$, o mecanismo invocado para explicar o comportamento de T_c é a transferência de carga da terra-rara R para a banda $3d$ do metal de transição T , quando a concentração de R aumenta na liga [31].

Como foi dito anteriormente, a ordem magnética não é incompatível com uma estrutura não cristalina. No caso de uma liga A_xB_{x-1} , em que B é não magnético, basta que os átomos mantenham numa dada vizinhança uma concentração acima da concentração crítica (x_p) de desaparecimento do magnetismo [21]. No YCo_2 amorfo, por exemplo, cujo correspondente cristalino é não magnético, numa vizinhança local de Co com concentração acima da concentração crítica x_p , o átomo de Co portará um momento magnético, que polarizará o conjunto dos momentos magnéticos do Co da liga [32].

O estado desordenado afeta o valor de T_c . Observa-se que o valor de T_c é modificado de maneira oposta em sistemas do tipo $R_{1-x}T_x$ para $T = Fe$ ou $T = Co$ [33]. Para $T = Fe$, observa-se um decréscimo em T_c do estado cristalino para o amorfo. A figura 1-10 mostra um gráfico de T_c versus fator de de Gennes, obtido por medidas de magnetização com a temperatura, em amostras cristalinas e amorfas (preparadas por Deposição por Pulverização Catódica) no sistema RFe_2 . J.J. Rhyne [34] explica este comportamento propondo uma inibição da interação $Fe-Fe$.

No caso de amostras amorfas com $T = Co$, T_c sofre um aumento, com relação ao seu valor nos correspondentes cristalinos.

As comparações entre sistemas à base de Co e Fe mostram que para $T = Co$, a

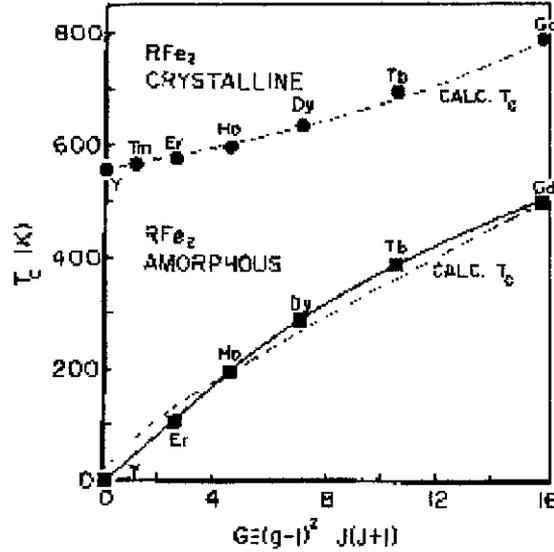


Figura 1-10: Variação de T_c em compostos cristalinos RFe_2 e amorfos, com o fator de de Gennes. As linhas não contínuas são cálculos a partir da teoria de campo molecular [34].

transferência de carga é o principal mecanismo que atua no estabelecimento do valor da temperatura crítica, enquanto que para $T = Fe$, outros fatores contribuem para o valor de T_c [25].

1.3.4 Anisotropia magnética

A interação de campo cristalino tem origem na interação entre os momentos orbitais atômicos e as cargas elétricas da rede cristalina. Desta forma é imposta ao momento angular, uma energia em função da orientação. Através da interação spin-órbita, esta tendência à orientação é imposta também ao momento de spin, e esta é a origem da anisotropia magneto-cristalina.

A interação de campo cristalino é usualmente escrita sob a forma [35]:

$$H_{cf} = \sum_{n,m} B_n^m O_n^m \quad (1.2)$$

onde B_n^m são coeficientes numéricos e O_n^m são operadores que envolvem os operadores de momento angular J_z, J^2, J_+, J_- . n atinge seu valor máximo, igual a 6, para o caso dos elétrons f . Conforme a simetria da rede cristalina aumenta, o número de operadores necessários para escrever a Hamiltoniana 1.2 diminui.

Num sólido não cristalino, devido à baixa simetria, nenhuma simplificação ocorre na

expressão 1.2. A alta complexidade que esta expressão assume levou R. Harris et al. [36] a expressarem a interação eletrostática num sólido não cristalino sob a seguinte forma:

$$H_i = -D_i[S_{z_i}(i)]^2 \quad (1.3)$$

onde D_i possui uma distribuição de magnitudes e \hat{z}_i indica uma direção local de anisotropia no sítio i . S é o operador de momento angular no sítio i (está representado pela letra S para não ser confundido com a constante de troca J). A Hamiltoniana 1.3 possui simetria somente de inversão. Esta forma de escrever a interação eletrostática expressa a distribuição de campos eletrostáticos e a conseqüente distribuição de direções locais de fácil magnetização.

A estrutura magnética num material R-T amorfo fica definida pela competição entre as interações de troca e anisotropia locais. A Hamiltoniana para as duas sub-redes seria [23]:

$$H = -\sum D_a S_{z_a}^2 - \sum D_b S_{z_b}^2 - \sum J_{aa'} S_a S_{a'} - \sum J_{ab} S_a S_b - \sum J_{bb'} S_b S_{b'} \quad (1.4)$$

onde a é o índice da terra-rara e b , do metal de transição.

Em geral pode-se desprezar D_b ; $J_{aa'}$ é considerada muito menor que J_{ab} e $J_{bb'}$. Duas possibilidades estão esquematizadas na figura 1-11, uma delas, o sperimagnetismo, acontece quando uma das sub-redes ou ambas apresentam momentos congelados em orientações aleatórias [23]. No caso em que D_a é desprezível no sítio da terra-rara (íons "S"), o ferrimagnetismo e o sperimagnetismo podem em princípio ocorrer, dependendo dos sinais de J_{ab} e $J_{bb'}$.

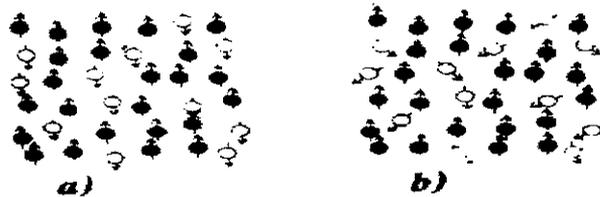


Figura 1-11: Algumas estruturas magnéticas em amorfos com duas sub-redes: (a) ferrimagnetismo e (b) sperimagnetismo.

1.4 Produção de soluções sólidas amorfas por moagem mecânica

A técnica de moagem é utilizada na sintetização de estruturas amorfas a partir do composto intermetálico cristalino. Neste processo, a transição cristalina-amorfa é induzida pelo aumento da energia livre que provém dos impactos das ferramentas de moagem sobre o material. A energia é acumulada por vários processos, como deformação plástica dos grãos, deslocamento de planos, contorno de grãos, interstícios, desordem química e diminuição do tamanho dos grãos.

Devido à instabilidade elástica introduzida na rede, há um aumento na energia superficial dos cristalitos [12]. Segundo Serebryakov [37], a energia armazenada por deslocamento de planos e contorno de grãos pode causar uma transição cristalina-amorfa entre os grãos. Após esta transição o tamanho dos grãos se reduzirá conforme o aumento do tempo de moagem. Este efeito pode ser observado através das linhas de raios-X, com o alargamento destas e diminuição da intensidade dos picos.

1.4.1 Efeito da redução do tamanho de grão no espectro de raios-X

Um cristal com tamanho L , que abrange m planos da rede, separados por uma distância d , é mostrado na figura 1-12. Pela lei de Bragg, os padrões de difração (interferências construtivas) ocorrerão quando os caminhos percorridos pela radiação, entre planos adjacentes, diferirem entre si de números inteiros de comprimento de onda λ . A radiação incide sobre os planos da rede fazendo com estes um ângulo θ_B .

Numa situação não ideal, em que por exemplo ocorra um ângulo de incidência tal que os caminhos percorridos pela radiação, entre os dois primeiros planos, difiram entre si de $\lambda/4$, esses dois raios não se anularão mas formarão um feixe com amplitude menor do que aquele formado por raios que estão completamente em fase. Para planos mais profundos, o caminho dos raios que chegam em planos vizinhos continuarão diferindo de $\lambda/4$ mas, por exemplo, entre os primeiro e terceiro, segundo e quarto, terceiro e quinto planos e etc., por todo o cristal, a diferença é $\lambda/2$, ou seja, esses raios se encontram todos fora de fase e não participam do espectro de raios-X. A ocorrência, tanto da interferência construtiva quanto da destrutiva, dependem da existência da periodicidade da rede. Os comprimentos de onda que a princípio não diferirem de números inteiros, encontrarão em

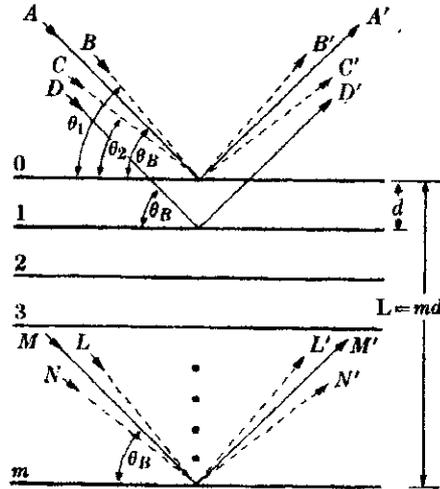


Figura 1-12: Difração de raios-X em uma situação não ideal.

planos mais profundos o par com o qual formarão uma interferência destrutiva. Se, no entanto, o tamanho L do cristal diminui, esta situação não será mais válida e estas linhas, de menor intensidade, participarão do espectro de raios-X alargando a linha [38], como mostrado na figura 1-13. O tamanho L do grão pode ser estimado aplicando a lei de Bragg para cada ângulo de incidência θ_1 e θ_2 , que a radiação faz com os planos da rede (figura 1-12):

$$2L \operatorname{sen}\theta_1 = (m + 1)\lambda \quad (1.5)$$

$$2L \operatorname{sen}\theta_2 = (m - 1)\lambda$$

Subtraindo as duas expressões e utilizando a aproximação de que θ_1 e θ_2 têm valores próximos a θ_B (que é o ângulo correspondente ao centro da linha), sendo portanto: $\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B$, chega-se à expressão conhecida como fórmula de Scherrer:

$$L = \frac{0,91\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (1.6)$$

onde $B = \theta_1 - \theta_2$ é a largura da linha a meia altura como mostrado da figura 1-13.

1.4.2 Tamanho crítico do grão

Num material ferromagnético, a diminuição do tamanho de grão leva a uma situação energeticamente mais favorável ao surgimento de monodomínios [39]. Neste caso a interação

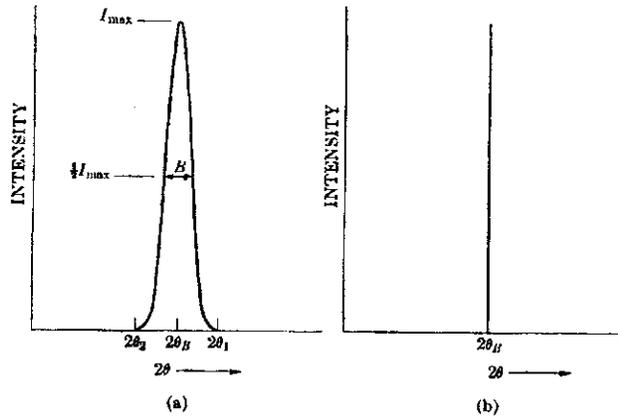


Figura 1-13: (a) Efeito da diminuição do tamanho do grão nas linhas de raios-X. (b) Situação ideal em que a difração ocorre no ângulo de Bragg (θ_B) exato.

de troca domina e, apesar de haver uma energia de desmagnetização e ausência de campo externo aplicado, o grão fica uniformemente magnetizado. Pode-se fazer uma estimativa do tamanho crítico em que ocorre o desaparecimento das paredes de domínio, igualando a energia total à energia que representa um monodomínio. A energia de desmagnetização ao longo do eixo a num grão cujo formato está ilustrado na figura 1-14a, é expressa por:

$$E_d = \frac{1}{2} \mu_0 N_a M^2 \left(\frac{4\pi}{3} ab^2 \right) \quad (1.7)$$

onde a e b são, respectivamente, os eixos maior e menor do elipsóide, μ_0 é a constante de permeabilidade magnética no vácuo e M é a magnetização. E_d possui um mínimo quando M aponta ao longo do eixo polar, pois o fator de desmagnetização ao longo deste eixo, N_a , é menor do que aquele ao longo do eixo transversal N_b .

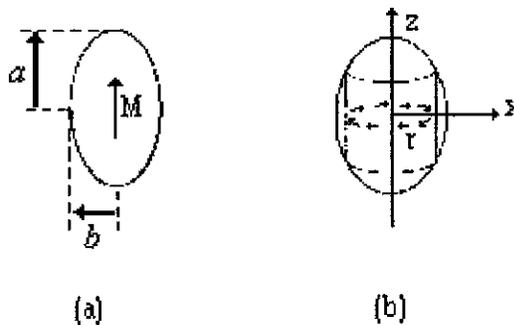


Figura 1-14: (a) Elipsóide prolato com magnetização uniforme (modomínio). (b) Ilustração da configuração de momentos atômicos num elipsóide prolato, com anisotropia cristalina desprezível.

Agora calculamos a energia de outras configurações e igualamos à expressão 1.7. Por exemplo, o elipsóide da figura 1-14b representa uma situação em que a energia de anisotropia cristalina é muito pequena. Os momentos apontam ao longo de um anel. A energia de troca por átomo é [39]:

$$E_a = JS^2 \sum \phi_{ij}^2 \quad (1.8)$$

onde ϕ_{ij} é o ângulo entre spins adjacentes. J é a constante de troca e S é o spin atômico. Sendo $\phi_{ij} = a_0/r$ ($a_0 =$ parâmetro de rede), a energia de troca para um anel é:

$$E_{anel} = NE_a \quad (1.9)$$

onde $N = 2\pi r/a_0$ é a quantidade de átomos em um anel. A energia do cilindro da figura 1-14b é:

$$E_c = nE_{anel} \quad (1.10)$$

sendo $n = 2z/a_0$ o número de anéis no cilindro e $z = (a/b)(b^2 - r^2)^{1/2}$. Finalmente, a energia de troca para o elipsóide é dada por:

$$E_t = \frac{4\pi a JS^2}{a_0 b} \int_{a_0}^b \frac{(b^2 - r^2)^{1/2}}{r} dr \quad (1.11)$$

Depois de efetuada a integral esta expressão fica:

$$E_t = \frac{4\pi a JS^2}{a_0} \left[\log \left(\frac{2b}{a_0} \right) - 1 \right] \quad (1.12)$$

O tamanho crítico é encontrado quando igualamos as equações 1.7 e 1.12, cujo resultado é:

$$\frac{b^2}{\log \left(\frac{2b}{a_0} \right) - 1} = \frac{6JS^2}{a_0 \mu_0 N_a M^2} \quad (1.13)$$

onde M é a magnetização. O tamanho crítico procurado é $L = 2b$.

Capítulo 2

Interações Hiperfinas

2.1 Introdução

As interações hiperfinas são aquelas entre os momentos magnéticos nucleares e eletrônicos e entre as cargas elétricas nucleares e cargas eletrônicas que cercam o núcleo.

A interação hiperfina é uma perturbação no estado eletrônico do íon. Para um íon isolado que possui uma interação spin-órbita (H_{so}), a interação hiperfina perturba o estado fundamental da interação:

$$H_{so} = \xi \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (2.1)$$

Quando o íon faz parte de uma rede cristalina, a interação hiperfina H_{hf} passa a ser uma perturbação no estado eletrônico que fica estabelecido por uma hierarquia de interações. Por exemplo, para o caso de uma terra-rara, esta hierarquia é:

$$H_{so}(\vec{L}, \vec{S}) \gg H_{tr}(\vec{J}, \vec{S}) + H_{cc}(\vec{J}, \vec{S}) \gg H_{hf}(\vec{J}, \vec{I}) \quad (2.2)$$

onde H_{tr} é a energia de troca, H_{cc} é a energia devida ao campo cristalino, e H_{hf} é a energia devida à interação hiperfina.

A Hamiltoniana hiperfina é expressa como uma soma de produtos de operadores eletrônicos e nucleares [40]. Se o íon for uma terra-rara (R), sua forma geral é:

$$H_{hf}(\vec{J}, \vec{I}) = \sum_r \varepsilon_r(\vec{J}) N_r(\vec{I}) \quad (2.3)$$

uma vez que \vec{J} , o operador de momento angular eletrônico total, permanece como um “bom número quântico” devido à hierarquia de interações dada em 2.2: \vec{I} é o momento de spin nuclear total.

Se o íon for um metal de transição (T), o estado eletrônico fica estabelecido pela hierarquia:

$$H_{cc} \gg H_{so} \quad (2.4)$$

e \vec{J} deixa de ser um “bom número quântico”, uma vez que o momento angular \vec{L} sofre efeito de “quenching” pelo campo cristalino. Neste caso, a Hamiltoniana hiperfina pode ser escrita de maneira análoga à equação 2.3, mas em termos de \vec{S} (momento de spin eletrônico total) e \vec{I} [41].

A Hamiltoniana hiperfina possui duas contribuições: uma magnética dipolar e outra elétrica quadrupolar [40].

$$H_{hf} = H_d + H_q \quad (2.5)$$

Para o caso de um íon localizado numa matriz metálica a Hamiltoniana hiperfina total possui duas contribuições: uma devido às interações intra-iônicas H' e outra devido às interações extra-iônicas H'' .

$$H_T = H'_{hf} + H''_{hf} \quad (2.6)$$

2.2 Contribuições intra-iônicas ao campo hiperfino

O termo H'_d pode ser expresso por:

$$H'_d = a' \cdot \vec{I} \quad (2.7)$$

I é o spin nuclear e $a' = A \langle \vec{J} \rangle$, para o caso de uma terra-rara. A é a constante de acoplamento hiperfino magnético expressa em unidades de frequência. Sendo o momento magnético nuclear igual a:

$$\vec{\mu}_n = \gamma \hbar \vec{I} \quad (2.8)$$

onde γ é o fator giromagnético, escrevemos H'_d sob a forma:

$$H'_d = - \vec{B}' \cdot \vec{\mu}_n \quad (2.9)$$

com $\vec{B}' = - \vec{a}' / \hbar\gamma$, que é chamado campo hiperfino intra-iônico.

As principais contribuições para \vec{B}' são uma contribuição orbital :

$$\vec{B}'_{orb} \propto \frac{(\vec{L} \cdot \vec{J})}{J(J+1)} \vec{J} \quad (2.10)$$

onde $L = \sum_i l_i$ é o momento angular orbital total. O campo orbital é da ordem de algumas centenas de Tesla em íons livres de terra-rara. Uma contribuição dipolar [42]:

$$\vec{B}'_{dip} \propto \left[L(L+1) \cdot (\vec{S} \cdot \vec{J}) - 3(\vec{L} \cdot \vec{J}) \cdot (\vec{L} \cdot \vec{S}) \right] \frac{\vec{J}}{J(J+1)} \quad (2.11)$$

devida ao momento de spin eletrônico da camada iônica incompleta. Ambos os campos (orbital e dipolar) se anulam, quando $L = 0$, como ocorre no caso do Gd^{3+} . O outro termo é um campo proporcional a uma magnetização induzida $\vec{M}'_s(0)$ no sítio nuclear devido à polarização das camadas fechadas do íon. Esta polarização ocorre através da interação de troca entre os spins destas camadas com aqueles das camadas incompletas. Este campo é chamado de campo de polarização do caroço [40]:

$$\vec{B}'_{pc} = \frac{2}{3} \mu_0 \vec{M}'_s(0) \quad (2.12)$$

2.3 Contribuições extra-iônicas ao campo hiperfino

Da mesma forma que a interação intra-iônica 2.9, a interação dipolar extra-iônica pode ser escrita sob a forma:

$$H''_d = \vec{a}'' \cdot \vec{I} = - \vec{B}'' \cdot \vec{\mu}_n \quad (2.13)$$

onde \vec{B}'' é o campo hiperfino extra-iônico. As contribuições para \vec{B}'' são [40]:

$$\vec{B}'' = \vec{B}_a + \vec{B}''_{dip} + \vec{B}''_{ec} + \vec{B}''_{orb} \quad (2.14)$$

\vec{B}_a é o campo externo. \vec{B}''_{dip} é o vetor soma dos campos dipolares devidos a todos os momentos de dipolo na amostra:

$$\vec{B}_{dip}'' = \sum_i \frac{\mu_0}{4\pi r_i^5} \left[\left(3 \langle \vec{\mu}_i \rangle \cdot \vec{r}_i \right) \vec{r}_i - r_i^2 \langle \vec{\mu}_i \rangle \right] \quad (2.15)$$

\vec{B}_{ec}'' é a contribuição devida à interação de contato de Fermi, ou seja, a interação entre os elétrons de condução “s” polarizados e o spin do núcleo. Este termo pode ser dividido em duas partes:

$$\vec{B}_{ec}'' = \vec{B}_{ap}'' + \vec{B}_t'' \quad (2.16)$$

que podem ser escritos sob as formas:

$$\vec{B}_{ap}'' = K_p \langle \vec{\sigma}_p \rangle \quad (2.17)$$

$$\vec{B}_t'' = \sum_j f(\vec{r}_j) \langle \vec{\sigma}_j \rangle \quad (2.18)$$

\vec{B}_{ap}'' é o campo de auto polarização, que resulta da polarização dos elétrons de condução devido ao momento magnético do íon pai. \vec{B}_t'' é chamado de campo transferido, que resulta da polarização dos elétrons de condução devido aos íons magnéticos vizinhos. K_p é uma constante, $f(\vec{r}_j)$ é uma função característica do sistema estudado. Num cristal, por exemplo, $f(\vec{r}_j)$ depende da estrutura cristalina do composto. $\langle \vec{\sigma}_p \rangle$ e $\langle \vec{\sigma}_j \rangle$ são, respectivamente, as médias das projeções do spin do íon pai e dos spins vizinhos, na direção do momento angular total do íon pai [40].

\vec{B}_{orb}'' é devido ao momento orbital dos elétrons de condução não “s”. Em geral usa-se redefinir K_p e $f(\vec{r}_j)$ de maneira a englobar \vec{B}_{orb}'' , pois o mesmo pode ser parametrizado de maneira semelhante a \vec{B}_{ec}'' [40].

2.4 Interação quadrupolar elétrica

A interação quadrupolar elétrica resulta da interação entre as distribuições de cargas elétricas nucleares e de cargas eletrônicas em torno do núcleo, quando estas (tanto nucleares quanto eletrônicas), não apresentam simetria esférica.

A expressão para a interação quadrupolar pode ser obtida a partir de uma expansão em multipolos da carga nuclear multiplicada pelas n-ésimas derivadas de um potencial $V(\vec{r})$ proveniente das cargas ao redor do núcleo. Com isso obtemos a expressão da energia eletrostática [35] cujo termo quadrupolar é:

$$H'_q = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{i,j} Q_{i,j}^{op} \quad (2.19)$$

Usando $V_{i,j} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ (tensor gradiente de campo elétrico-GCE) e escrevendo Q_{ij} em função dos operadores de momento angular através do teorema de Wigner-Eckart [43]:

$$\langle Im\zeta | Q_{i,j}^{op} | Im'\zeta \rangle = C \langle Im | \frac{3}{2}(I_i I_j + I_j I_i) - \delta_{i,j} I^2 | Im' \rangle \quad (2.20)$$

ζ caracteriza o estado nuclear. Fazendo x, y e z os eixos principais do gradiente de campo elétrico, $V_{i,j} = 0$ para $i \neq j$ e utilizando $\nabla^2 V = 0$, obtemos [35]:

$$H_q = \frac{e^2 q Q_n}{4I(2I-1)} \left[(3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)) \right] \quad (2.21)$$

Q_n é o momento de quadrupolo elétrico e $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ é chamado parâmetro de assimetria e $eq = V_{zz}$ (por definição). Em geral, a escolha dos eixos é feita de forma que as componentes do GCE obedecem à relação:

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad (2.22)$$

A quantidade η mede de quanto o tensor GCE se desvia da simetria axial.

2.5 Interações magnética e elétrica combinadas

Como dissemos anteriormente, a Hamiltoniana hiperfina possui contribuições da interação magnética dipolar e outra elétrica quadrupolar. Se o referencial do sistema coincidir com os eixos principais do GCE, e a direção do campo hiperfino formar ângulos θ e ϕ com os eixos z e x , respectivamente, a Hamiltoniana hiperfina (tanto o termo intra-iônica quanto o extra-iônico) será escrita sob a forma [35]:

$$H_{hf} = -\gamma \hbar B_{hf} [I_z \cos \theta + (I_x \cos \phi + I_y \sin \phi) \sin \theta] + \frac{e^2 q Q_n}{4I(2I-1)} \left[(3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)) \right] \quad (2.23)$$

Se $e^2 q Q_n \ll \gamma \hbar B_{hf}$, podemos tratar a interação quadrupolar como sendo uma perturbação nos níveis de energia magnéticos, isto é, a correção dos níveis magnéticos será dada pelos termos diagonais:

$$\langle m | H_q | m \rangle \quad (2.24)$$

onde $| m \rangle$ são os autovetores da Hamiltoniana magnética. No caso de simetria axial em que $\eta = 0$, para $\theta \neq 0$, escrevemos o operador I_z em termos do sistema (i') onde B_{hf} é paralelo a um eixo z' , e encontramos que a correção dos níveis magnéticos dada em 2.24 será [35]:

$$\langle m | H_q | m \rangle = \frac{e^2 q Q_n}{4I(2I-1)} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) [(3m^2 - I(I+1))] \quad (2.25)$$

Na figura 2-1 ilustramos o efeito do acoplamento quadrupolar sobre os níveis de energia magnéticos, no caso em que $I=3/2$.

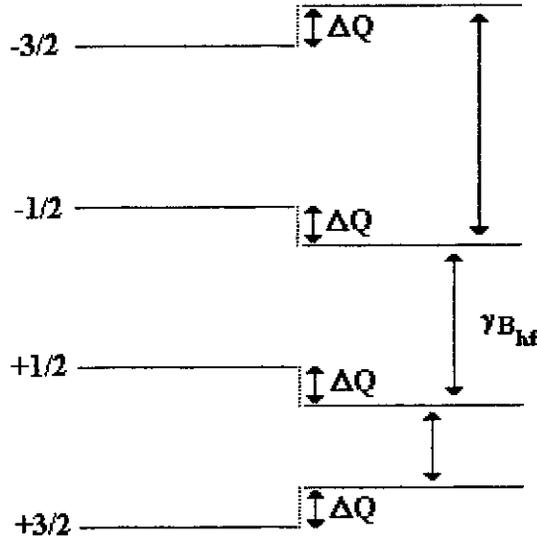


Figura 2-1: Efeito da perturbação devido à interação quadrupolar sobre os níveis magnéticos de um sistema com spin nuclear $I = 3/2$. ΔQ é a magnitude da interação quadrupolar.

2.6 Efeitos de desordem sobre o campo hiperfino

Tanto no caso cristalino quanto no amorfo, verifica-se, em vários casos, a proporcionalidade entre o momento iônico e o campo hiperfino [30], como mostrado na figura 2-2 para o caso de compostos cristalinos e amorfos a base de cobalto. Com isso, numa liga aleatória apresentando desordens estrutural ou química, onde os momentos iônicos $\langle \vec{\mu}_j \rangle$

$= g_j \beta \langle \vec{J}_i \rangle$ e os spins $\langle \vec{\sigma}_j \rangle = (g_j - 1) \langle \vec{J}_i \rangle$ podem variar aleatoriamente de sítio para sítio, o campo hiperfino apresentará uma distribuição. Os núcleos experimentarão uma distribuição dos termos extra-iônicos: dipolar (B''_{dip}), dos elétrons de condução (B''_{ec}) e orbital (B''_{orb}), que passarão a variar de sítio para sítio [40]. Da equação 2.18 mostra-se [40] que a variação do campo transferido pode ser dada pelo valor médio quadrático:

$$(\Delta B''_t)^2 = (\overline{\sigma_z^2} - \bar{\sigma}_z^2) \sum_j f^2(\vec{r}_j) \quad (2.26)$$

A variação de B''_t dependerá da composição da amostra e da forma de $f(\vec{r})$. Os termos polarizados podem sofrer uma redução em amostras amorfas, em virtude da diminuição do livre caminho médio eletrônico [30].

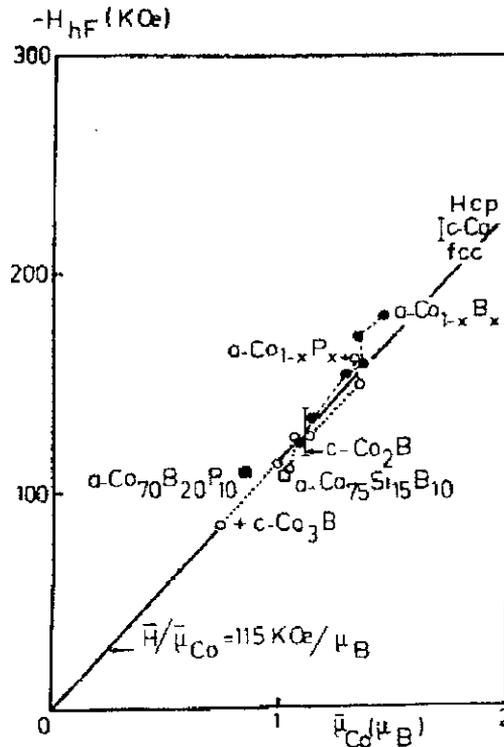


Figura 2-2: Variação do campo hiperfino do ^{59}Co com o momento magnético do Co em amostras cristalinas e amorfas a base de Co [30].

Uma expressão similar em termos de $(\overline{\mu_z^2} - \bar{\mu}_z^2)$, pode ser obtida para $(\Delta B''_{dip})^2$, mas neste caso $f(\vec{r})$ pode ser obtida *a priori* a partir da expressão 2.15 [40].

Os núcleos experimentam também uma distribuição do termo de interação quadrupolar devida à variação local da componente V_{zz} do gradiente de campo elétrico.

Num experimento de RMN (Ressonância Magnética Nuclear), por exemplo, a distribuição de campos hiperfinos e de gradientes de campo elétrico causa um alargamento das linhas do espectro. No caso de desordem topológica e química (vide capítulo 1), além do alargamento, as linhas podem se dividir em linhas satélites [13].

A posição do centro da linha de RMN numa amostra amorfa pode coincidir com o centro da linha da amostra cristalina correspondente. Neste caso, o sistema pode ser interpretado segundo uma teoria de ordem local [44], onde a estrutura de ordem local, no amorfo, se aproxima daquela da fase estável do correspondente cristalino.

Capítulo 3

Ressonância Magnética Nuclear e Descrição Experimental

3.1 RMN

3.1.1 Introdução

A interação magnética de um núcleo atômico submetido a um campo magnético \vec{B} é descrita pela Hamiltoniana:

$$H = - \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (3.1)$$

onde $\vec{\mu}$ é o momento magnético nuclear.

$\vec{\mu}$ possui uma relação com o spin nuclear \vec{I} dada por:

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (3.2)$$

onde γ é o fator giromagnético nuclear. Substituindo a relação 3.2 na equação 3.1, com $\vec{B} = B_0 \hat{k}$ encontramos:

$$H = -\gamma \hbar B_0 I_z \quad (3.3)$$

que possui autovalores iguais a:

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m \quad (3.4)$$

sendo $m = I, I - 1, \dots, -(I - 1), -I$. Os níveis de energia são dados pela expressão 3.4 e o espaçamento entre os níveis é:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 = \hbar \omega_0 \quad (3.5)$$

onde ω_0 é a frequência de Larmor do sistema. A condição de ressonância é atingida quando o sistema é excitado por um fóton que carrega uma energia igual ao espaçamento ΔE entre os níveis. A figura 3-1 ilustra esta situação para o caso de um sistema com $I = 3/2$.

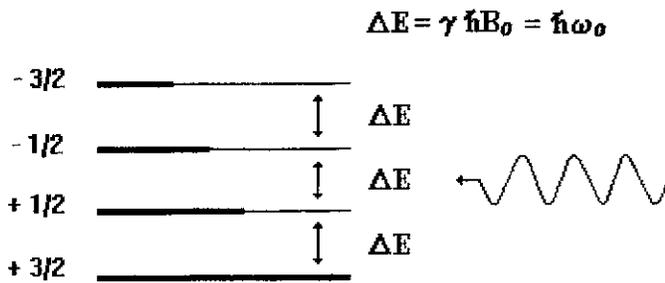


Figura 3-1: Representação esquemática da situação de ressonância num sistema com spin nuclear $I = 3/2$. Os fótons carregam uma energia ΔE que é igual ao espaçamento de energia entre os níveis de energia nucleares.

3.1.2 Equações de Bloch

Classicamente descrevemos o movimento do momento magnético nuclear sob a ação de um campo magnético, através do torque que este exerce sobre o primeiro:

$$\vec{T} = \vec{\mu} \times \vec{B} \quad (3.6)$$

Por outro lado sabemos que o torque é igual à variação do momento angular \vec{J} no tempo. A relação entre \vec{J} e \vec{I} é dada por:

$$\vec{J} = \hbar \vec{I} \quad (3.7)$$

Neste caso a equação 3.6, com auxílio da relação 3.2 fica:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \vec{\mu} \times \gamma \vec{B} \quad (3.8)$$

. Para um sistema com magnetização nuclear: $M = \frac{1}{V} \sum_i \mu_i$ (V é o volume) a equação 3.8 pode ser escrita como:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma \vec{B} \quad (3.9)$$

Para introduzir os efeitos de relaxação na equação 3.9, Bloch, em 1946, propôs que além da precessão, as magnetizações longitudinal e transversal decaem exponencialmente com o tempo para suas respectivas posições de equilíbrio [43]. A equação 3.9 passa a ser escrita fenomenologicamente sob a forma:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= (\vec{M} \times \gamma \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= (\vec{M} \times \gamma \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2} \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = (\vec{M} \times \gamma \vec{B})_z - \frac{(M_z - M_0)}{T_1}$$

Estas são chamadas equações de Bloch. T_2 é o tempo de relaxação que leva à termalização dos spins nucleares no plano xy (relaxação spin-spin), levando a magnetização transversal a zero. T_1 é o tempo de relaxação spin-rede, que leva a magnetização longitudinal ao seu valor de equilíbrio M_0 .

3.1.3 Referencial Girante

Como veremos adiante, a RMN pulsada exige a aplicação de um campo oscilante $\vec{B}_1(t)$ ao sistema além do campo estático \vec{B} . Para que a descrição do movimento dos spins nucleares seja simplificada na presença dos dois campos, é interessante que adotemos o referencial girante. A relação entre as derivadas temporais de um vetor \vec{V} num referencial girante (x', y', z') , que gira com velocidade angular $\vec{\Omega}$, e num referencial estacionário (x, y, z) é:

$$\frac{d' \vec{V}}{dt} = \frac{d \vec{V}}{dt} - \vec{\Omega} \times \vec{V} \quad (3.11)$$

Neste caso a equação 3.9 fica:

$$\frac{d' \vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma \vec{B} - \vec{\Omega} \times \vec{M} = \vec{M} \times \gamma \vec{B}_{ef} \quad (3.12)$$

onde

$$\vec{B}_{ef} = (B_0 + \frac{\Omega}{\gamma}) \hat{k} = b_0 \hat{k} \quad (3.13)$$

Aplicando agora um campo oscilante $\vec{B}_1(t)$ na direção x , o campo efetivo \vec{B}_{ef} passa a ser:

$$\vec{B}_{ef} = \vec{b}_0 + \vec{B}_1(t) \quad (3.14)$$

Se o campo oscilante possuir a mesma frequência de rotação do referencial girante, $\vec{B}_1(t)$ passa a ser estacionário neste referencial, ou seja, a magnetização nuclear precessionará em torno de um campo efetivo:

$$\vec{B}_{ef} = b_0 \hat{k} + B_1 \hat{i} \quad (3.15)$$

Quando a frequência do referencial girante for: $\vec{\Omega} = -\gamma \vec{B}_0 = -\vec{\omega}_0$ (situação de ressonância), a magnetização precessionará somente em torno do campo \vec{B}_1 , estacionário no referencial girante.

3.1.4 RMN-pulsada

A técnica de RMN-pulsada consiste na observação do sinal de RMN (decaimento da indução livre ou eco de spin) após a aplicação de uma sequência de dois pulsos de rf. Um pulso, com amplitude B_1 , na frequência de ressonância, aplicado durante um tempo τ , faz a magnetização nuclear girar de um ângulo:

$$\theta = \gamma B_1 \tau \quad (3.16)$$

Para $\theta = \pi/2$, a magnetização nuclear é levada a uma direção perpendicular à direção z de equilíbrio. Esta magnetização transversal decai com o tempo, devido à perda de coerência entre os momentos magnéticos nucleares, que em grande parte, se dá devido à inhomogeneidade do campo estático \vec{B} existente em diferentes partes da amostra. Isto acontece num tempo característico chamado T_2^* . O sinal gerado após este processo é chamado decaimento da indução livre. Se após um tempo t ($t \gg T_2^*$), aplicamos um pulso correspondente a $\theta = \pi$, recuperamos a coerência entre os momentos magnéticos,

perdida por causa das inhomogeneidades do campo estático. A magnetização transversal atingirá um máximo e decairá novamente a zero, formando o chamado eco de spin. Este processo está ilustrado na figura 3.24.

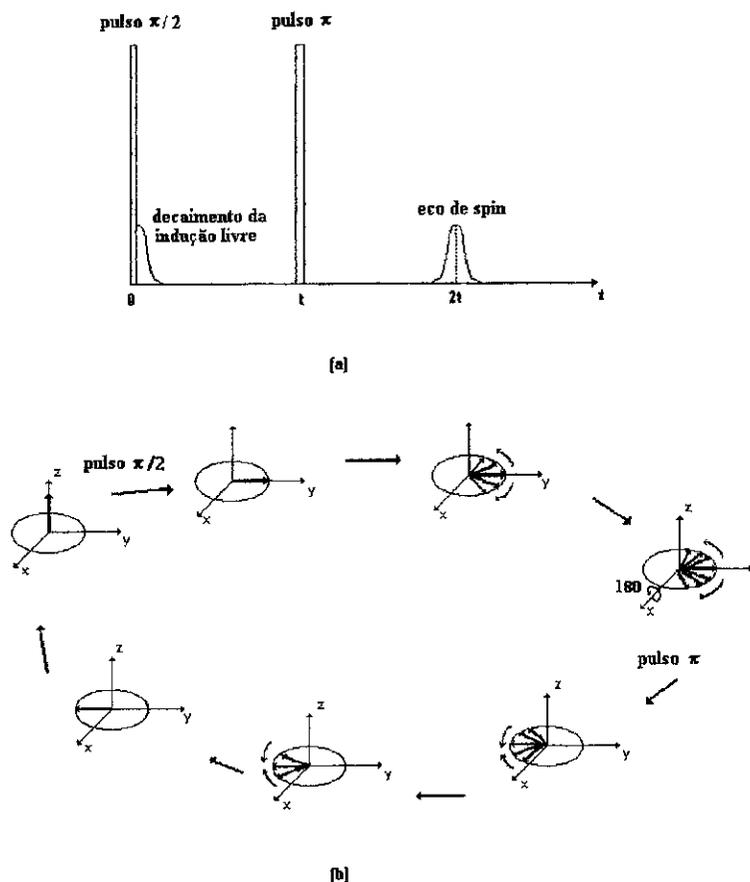


Figura 3-2: (a) Sequência de pulsos $\pi/2$ e π . O decaimento da indução livre aparece após a aplicação do pulso $\pi/2$, e o eco de spin aparece no instante de tempo $2t$, após a aplicação do pulso π . (b) Formação do eco de spin.

O espectro de RMN é uma resposta no domínio de frequência e se relaciona com a transformada de Fourier do sinal no domínio do tempo [35]. Desta forma, a largura do espectro de RMN expressa as inhomogeneidades do campo estático na amostra.

3.1.5 RMN em Materiais Magnéticos

A ressonância magnética nuclear tem sido utilizada como ferramenta no estudo de sólidos ordenados magneticamente desde 1959 [45]. Quando utilizada para tal fim, a RMN possui uma particularidade que é o fato de não necessitar, como no estudo de materiais

não magnéticos, da aplicação de um campo magnético estático. Neste caso, os núcleos atômicos estão submetidos ao campo hiperfino B_{hf} , que faz o papel do campo externo. Este possui várias fontes, como foi explicado no capítulo 2. O campo hiperfino pode ser considerado em geral co-linear à magnetização atômica [46].

Outra particularidade da RMN em sistemas magnéticos é a sensibilidade, tanto do sistema de spins nucleares quanto dos spins atômicos, à intensidade do campo de rf. A magnetização atômica também possui uma susceptibilidade ao campo B_1 aplicado, e a consequência deste fato é que o núcleo sente um campo de rf com uma amplitude maior que a amplitude B_1 aplicada. A amplificação tem origem no fato de que, uma pequena inclinação na magnetização atômica, devido à aplicação do campo de rf, causa uma componente transversal do campo hiperfino no sítio nuclear. Esta componente se soma ao campo aplicado. A magnetização nuclear transversal, que induz o sinal na bobina através da qual capta-se o sinal de RMN, é da mesma forma amplificada. Devido a este mecanismo, a amplitude B_1 é multiplicada por um fator η , chamado fator de amplificação, que possui valores diferentes nos domínios magnéticos e nas paredes de domínio [47]. A figura 3-3 mostra o mecanismo que dá origem ao fator de amplificação num domínio, onde uma pequena inclinação da magnetização atômica de um ângulo φ , devido à aplicação de B_1 , dá origem a uma componente transversal do campo hiperfino. O fator de amplificação dentro de um domínio η_d é igual a $\frac{B_{hf}}{B_a}$, onde B_a é o campo de anisotropia. η_d varia tipicamente entre 10 – 100 [47].

Nas paredes, a amplificação está relacionada ao movimento da parede devido à aplicação de B_1 . Neste caso, a magnetização sofre um grande giro (principalmente no centro da parede, como mostrado na figura 3-4), e desta forma, uma grande componente transversal do campo hiperfino é formada. Verifica-se que o fator de amplificação nas paredes η_p é proporcional a $\frac{d\varphi(x)}{dx}$ [40], onde $\varphi(x)$ é o ângulo que o momento magnético na posição x da parede faz com a direção de fácil magnetização no domínio. Para uma parede de 180° pode ser mostrado que [48]:

$$\eta_p(x) = \eta_{0p} \cdot \sec h x \quad (3.17)$$

onde x é a posição do íon magnético na parede a partir do centro desta, e η_{0p} é o fator de amplificação no centro da parede. Os valores típicos de η_{0p} estão entre 500 a 10000 [47].

Devido à amplificação da amplitude do campo de rf, o ângulo de giro da magnetização nuclear, expresso inicialmente pela equação 3.16, num material magnético passa a ser

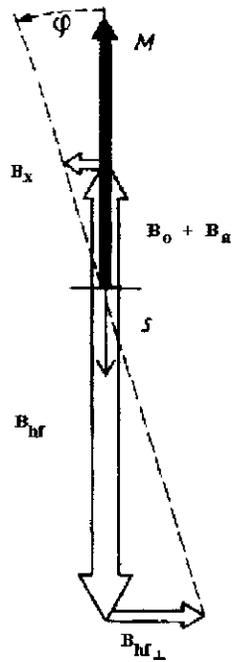


Figura 3-3: Num domínio magnético B_1 inclina a magnetização M , produzindo uma componente transversal do campo hiperfino B_{hf} .

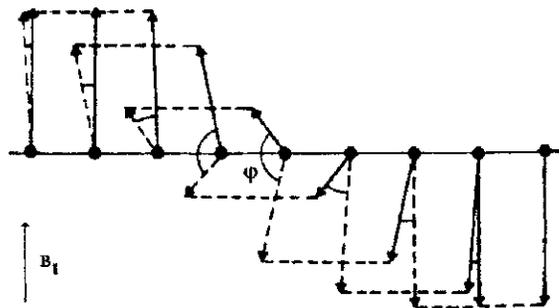


Figura 3-4: As paredes de domínio se deslocam devido à aplicação de B_1 e a magnetização M gira, criando uma grande componente transversal do campo hiperfino B_{hf} , muito maior que no caso de domínios.

escrito como:

$$\theta = \gamma\eta B_1\tau \quad (3.18)$$

A amplitude do eco de spin, na frequência de ressonância, após a aplicação de dois pulsos de mesma largura τ , pode ser escrita como [35]:

$$\varepsilon(B_1) = m_0 \text{sen}\theta \text{sen}^2 \frac{\theta}{2} \quad (3.19)$$

onde m_0 é a magnetização nuclear no equilíbrio e θ é dado pela equação 3.18. A curva 3.19 apresenta um máximo para $\theta_{\max} = 2\pi/3$.

M. B. Stearns (1967) [49] partiu da equação 3.19 e propôs um modelo para descrever a dependência da amplitude do eco em paredes de domínios, em amostras ferromagnéticas em pó. Com o modelo a autora conseguiu reproduzir com sucesso a curva de intensidade do eco de spin $\varepsilon_p(B_1)$ em função de B_1 para o caso do Fe metálico em pó. A expressão geral para o eco é dada por:

$$\varepsilon_p(B_1) = m_0\eta_{0p} \int_0^\infty \int_0^1 \text{sen}^2 \frac{1}{2}(\alpha_0 z \text{sech } x) \text{sen}(\alpha_0 z \text{sech } x) z \text{sech } x p(z) dz dx \quad (3.20)$$

sendo $\alpha_0 = \gamma\eta_{0p}B_1\tau$. $p(z)$ está relacionado à distribuição de áreas das paredes. Podemos extrair η_{0p} para um dado produto $B_1\tau$ da curva 3.20. Notamos que quanto maior for o produto $\gamma\eta_{0p}$, menor será o valor de B_1 necessário para atingir o máximo da curva correspondente a $\theta_{\max} = 2\pi/3$.

A figura 3-5 mostra um exemplo da curva de amplitude do eco versus $B_1/B_{1\max}$ do Fe metálico em pó, que medimos utilizando $\tau = 0,5 \mu s$ e $\nu_0 = 46,64$ MHz (frequência de ressonância do ^{57}Fe no Fe metálico). O ajuste foi feito segundo o modelo de M.B. Stearns, com $\eta_{0p} = 6200$, que é o valor de η_{0p} encontrado pela autora. O eixo horizontal é $B_1/B_{1\max}$, $B_{1\max}$ (≈ 10 G) está ligado à região da resposta da bobina utilizada para fazer a medida. A aquisição dos dados para a obtenção da curva experimental de amplitude do eco versus $B_1/B_{1\max}$ será descrita em itens posteriores deste capítulo.

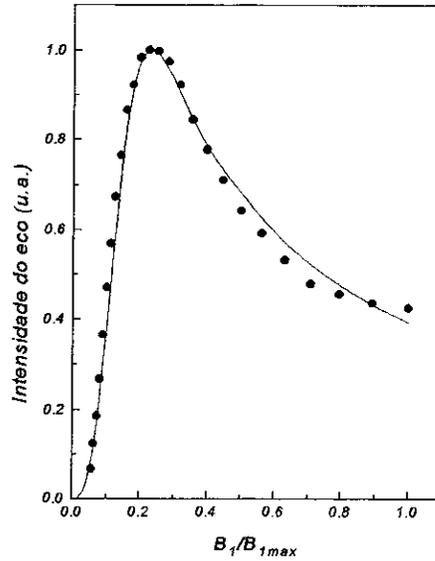


Figura 3-5: Dependência da amplitude do eco de spin com a potência de rf no Fe metálico em pó. A linha contínua representa a equação 3.20 para $\eta_{0p} = 6200$ (ver explicação no texto).

3.2 Espectrômetro de RMN pulsada

As medidas foram feitas num espectrômetro montado no laboratório de RMN do CBPF, trabalhando numa faixa de frequência de 10 - 100 MHz. O diagrama de blocos do aparelho é mostrado na figura 3-6.

O espectrômetro é dividido em quatro partes principais: 1) transmissor, 2) receptor, 3) duplexador, e 4) ponta de prova.

3.2.1 Transmissor

Gera e amplifica o trem de pulsos que é enviado à amostra. Seus componentes são:

a) Gerador de pulsos (Farnell- PG102)

O gerador de pulsos possui dois canais A e B, que geram pulsos quadrados com larguras e posições variáveis. Existe uma opção de inversão destes pulsos, cuja importância será enfatizada posteriormente. Os parâmetros: largura, posição e taxa de repetição dos pulsos são todos ajustados manualmente. Somente a parte de inversão dos pulsos do canal B é

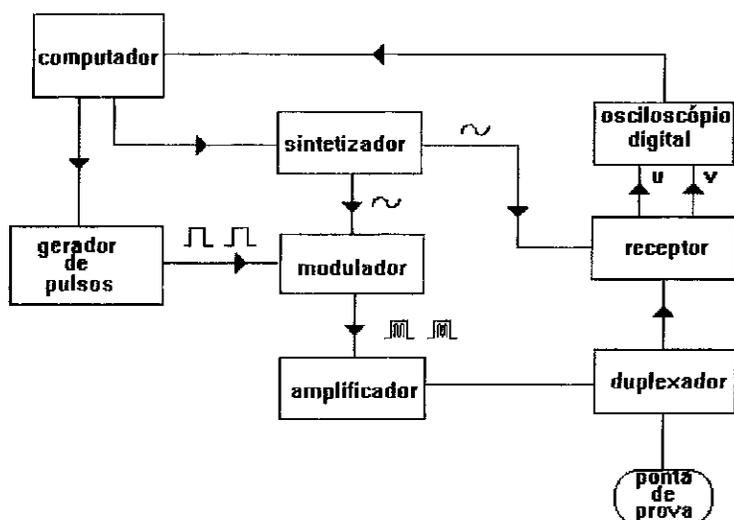


Figura 3-6: Diagrama de blocos do espectrômetro de RMN.

controlada pelo micro-computador via uma porta paralela. Dos dois canais, A e B, sai uma seqüência de dois pulsos que seguem para o modulador.

b) Sintetizador (FLUKE- 6061A)

Gera senóides com frequências na faixa de 0,01 a 1050 MHz. É controlado pelo micro-computador via interface GPIB (IEEE - 488). Ao receber o comando envia uma senóide para o modulador e outra para o receptor.

c) Modulador

É formado por um misturador balanceado (DBM) WJ- M1 (2-500 MHz) e uma chave de r.f. (SWITCH) WJ-S1 (0,5 - 500MHz). O misturador recebe por uma porta um trem de dois pulsos quadrados, normais ou invertidos, do canal B do gerador de pulsos e por outra, recebe uma senóide do sintetizador. Pela terceira porta sai a seqüência dos dois pulsos modulando a senóide. Esta seqüência vai para uma das portas da chave de r.f. que recebe em outra porta o trem de pulsos enviado pelo canal A do gerador de pulsos. A chave de r.f. repete a operação realizada pelo misturador. O esquema do modulador está na figura 3-7.

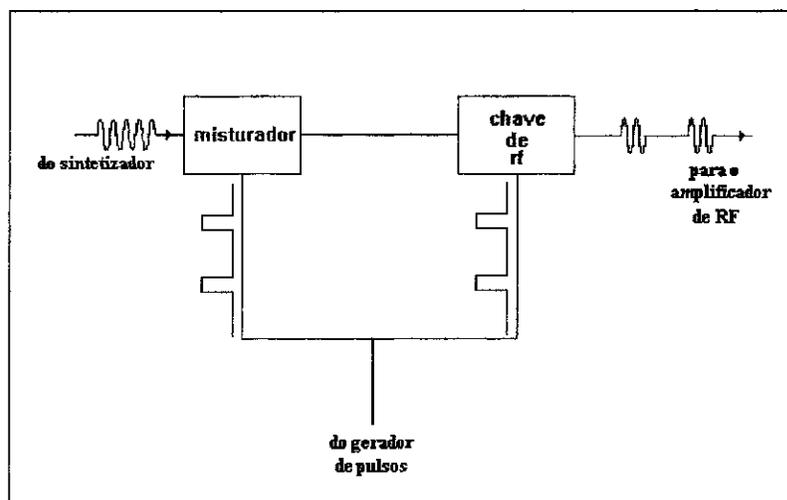


Figura 3-7: Diagrama do modulador.

d) Amplificador de potência (ENI 3100LA)

Recebe o sinal do modulador e amplifica o mesmo antes de enviá-lo à amostra. Opera na faixa de 250 kHz - 150 MHz. O ganho é de 50 dB. A potência enviada para a amostra pode ser variada utilizando atenuadores manuais.

3.2.2 Receptor

É composto pelos seguintes componentes:

a) Filtro de rádio-frequência

É um filtro passa-baixa que é fixado ao pré-amplificador a fim de filtrar o espectro de frequência que chega no receptor. Possui o inconveniente de não possuir resposta completamente plana em toda faixa de frequência em que o espectrômetro trabalha.

b) Pré-amplificador

Amplifica o sinal proveniente da amostra (que é da ordem de alguns microvolts). O modelo utilizado para as medidas desta tese foi o original do espectrômetro BRUKER SXP que opera na faixa de 10 - 100 MHz.

c) Demodulador

O sinal que chega do pré-amplificador para ser analisado é dividido em dois por um divisor de potência ANZAC- THV- 50 (2-200 MHz) e segue, cada parte, para uma das portas de dois misturadores balanceados WJ- M1. Por outra porta cada misturador recebe o sinal de referência vindo do sintetizador, passando por um defasador $0^\circ - 90^\circ$ ANZAC- JH- 131 (20 - 200 MHz). Desta forma, a rf portadora é retirada do sinal que chega ao demodulador e o defasamento caracteriza a detecção em quadratura. Os dois sinais que saem do demodulador compõem o sinal de eco de spin. Suas respectivas áreas são proporcionais às duas componentes transversais da magnetização nuclear.

d) Amplificador de áudio

Amplifica novamente o sinal depois de demodulado. Os canais “u” e “v” são amplificados separadamente. O circuito foi desenvolvido para amplificar o sinal em torno de 32 dB numa faixa estreita de frequência (em torno de 1 MHz) que é da ordem da frequência do sinal demodulado.

O esquema do receptor se encontra na figura 3-8.

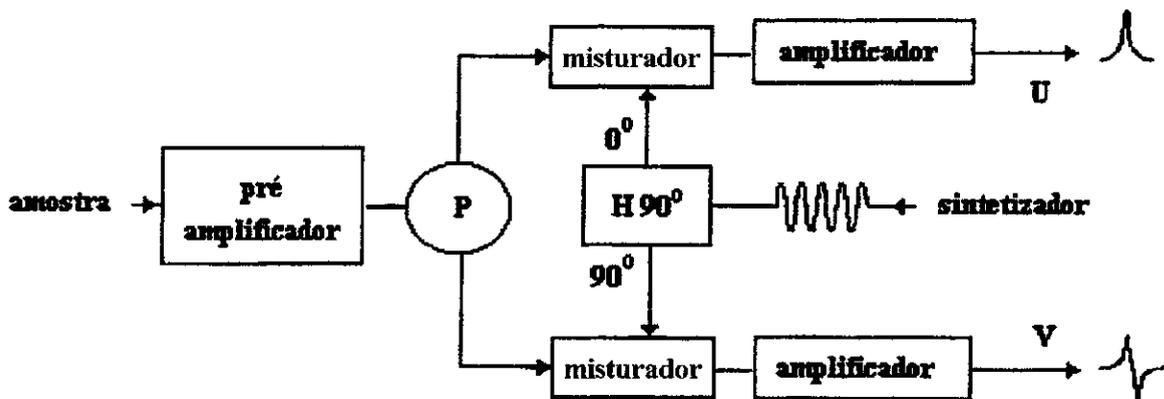


Figura 3-8: Diagrama do receptor.

3.2.3 Duplexador

Os pulsos que chegam do transmissor são da ordem de centenas de volts e o receptor está apto a receber um sinal da ordem de somente alguns microvolt. Portanto, durante

a transmissão dos pulsos é necessário que os sistemas de transmissão e recepção sejam desacoplados. Este é o papel do duplexador [50]. É basicamente constituído de um circuito de diodos cruzados que impede que o sinal que vem da amostra volte ao transmissor, e ao mesmo tempo, aterrada o restante dos pulsos que retornam da amostra. Um esquema bem simplificado é mostrado na figura 3-9.

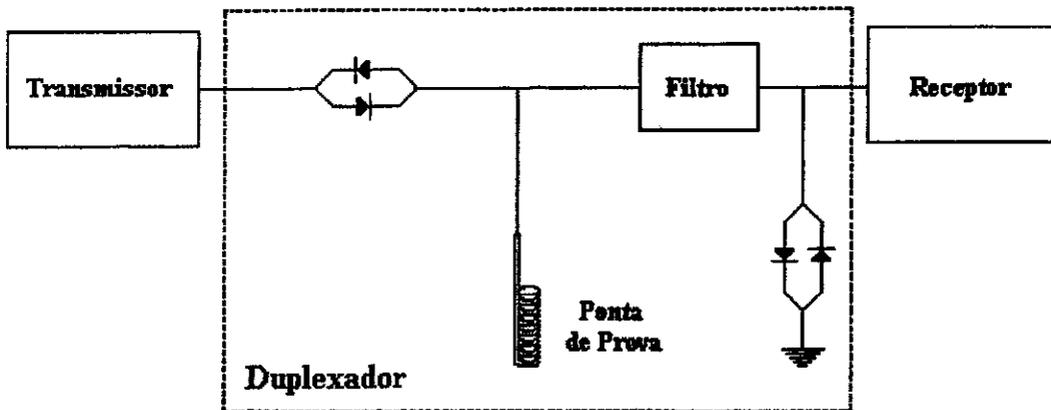


Figura 3-9: Diagrama do duplexador.

3.2.4 Ponta de prova

Consiste num cabo coaxial com 50Ω de impedância com uma conexão BNC em uma ponta e na outra, uma bobina dentro da qual é colocado o porta-amostra. O conjunto bobina mais porta-amostra é imerso no hélio líquido. As bobinas são fabricadas de acordo com a resposta em frequência desejada. Em geral tentamos otimizar ganho da bobina e faixa plana em frequência, características que possuem tendências opostas. As bobinas utilizadas são do tipo linhas de retardo propostas por P. C. Riedi et al. [51] ou linhas de retardo com capacitores discretos, onde mantemos a impedância por unidade de comprimento $\sqrt{\ell/c}$ igual a 50Ω [52]; ou um sistema muito simples do tipo filtro “passa-baixa” de uma única célula (figura 3-10), utilizando fitas, ou fios de prata para fazer as espiras. Os componentes deste último circuito são calculados a partir da frequência de corte f_c desejada através das equações:

$$L = \frac{R}{\pi f_c} \quad (3.21)$$

$$C = \frac{1}{\pi f_c R} \quad (3.22)$$

No caso do circuito apresentado na figura 3-10, L e $C/2$ são respectivamente os valores do indutor e dos capacitores utilizados no circuito, e $R = 50 \Omega$. O cálculo do número de espiras da bobina é feito através da expressão [52]:

$$n^2 = \frac{L.l}{\mu_0.S} \quad (3.23)$$

onde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} H/m$, l é o comprimento da bobina, S é a seção transversal da mesma e L foi fornecido por 3.21.

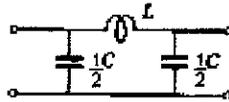


Figura 3-10: Circuito do tipo filtro “passa-baixa” de uma única célula.

A resposta em frequência das bobinas é medida a 4,2 K, injetando um sinal senoidal numa bobina de duas voltas, colocada em torno da bobina cuja resposta se deseja conhecer. Esta, por sua vez, é conectada ao mesmo cabo coaxial utilizado na experiência de RMN. A voltagem do sinal (pico-a-pico) induzido nesta é lida diretamente no osciloscópio.

3.3 Aquisição e tratamento de dados

Utilizamos um osciloscópio digital Tektronix TDS 520A como digitalizador dos sinais de RMN demodulados (“u ” e “v ”) que chegam do amplificador de áudio. Além disso, o osciloscópio fornece a área dos sinais e é capaz de fazer médias cumulativas que melhoram a estatística do sinal. Nas medidas desta tese o osciloscópio foi controlado via placa GPIB por um programa desenvolvido em linguagem C, para ambiente “Windows”. Atualmente é controlado pelo programa “LabView” da National Instruments. O programa recebe os dados vindos do osciloscópio e calcula o eco de spin que é proporcional a:

$$\varepsilon = \sqrt{\left(\int u dt\right)^2 + \left(\int v dt\right)^2} \quad (3.24)$$

O sintetizador também é controlado pelo programa, para que a varredura em frequência seja feita automaticamente. Finalmente, o programa adquire e guarda o arquivo de dados com a intensidade do sinal de RMN (eco de spin) versus frequência, que consiste no espectro de RMN.

O nível “dc” é uma voltagem constante a qual o sinal de RMN está superposto e precisa ser subtraído. Para isso, os sinais “u” e “v” são adquiridos duas vezes numa mesma frequência, sendo que em uma delas os sinais são invertidos [42]. Isto é possível com a inversão dos pulsos. Depois é feita a subtração da integral entre os sinais invertidos e não invertidos de maneira que o nível “dc” é subtraído da linha de base.

Outra correção é feita para igualar as amplitudes dos sinais nos dois canais “u” e “v” que são amplificados desigualmente pelo amplificador de áudio. Supondo que o canal A do amplificador tenha um ganho α e o canal B, um ganho β , nesta configuração obtemos um espectro onde o sinal “u” possui ganho α e o “v”, ganho β . Trocando a configuração, obtemos outro espectro onde “u” possui ganho β e “v”, ganho α . Somando teremos um espectro corrigido em que ambos sinais possuem ganhos iguais ($\alpha + \beta$).

As medidas da amplitude do eco de spin versus amplitude do campo de rf. ($B_1/B_{1\max}$) são realizadas desconectando-se o cabo que controla o sintetizador. Desta forma, todos os pontos da curva são medidos numa frequência fixa, e a variação da amplitude do campo de rf é feita através de um atenuador manual.

3.4 Preparação das amostras

As amostras cristalinas foram preparadas em proporções estequiométricas definidas, a partir dos elementos Gd (gadolínio) fornecido por Aldrich Chemical Company, Inc, com 99,9% de pureza; Co (cobalto) da Johnson & Matthey, com 99,999% de pureza e Fe (ferro), fornecido por Aldrich Chemical Company, Inc, com 99,99% de pureza. A fusão dos elementos foi feita num forno a arco voltáico, sob atmosfera de argônio ultra puro. As amostras foram fundida de duas a três vezes para a obtenção de melhor homogeneidade.

Após a fusão, as amostras foram expostas a um tratamento térmico a fim de eliminar fases espúrias ou estados metaestáveis. Esta etapa foi feita num forno tubular que atinge temperaturas em torno de 1200 °C. As amostras foram embaladas em folha de tântalo e seladas em tubo de quartzo a vácuo. O tratamento térmico nas amostras de GdFe₂ foi feito à temperatura de 950 °C durante 166 horas. Nas amostras de GdCo₂ o tratamento foi feito à temperatura de 900 °C durante 150 horas.

O processo de moagem foi feito num moinho de mesa vibrante, utilizado para moagem ultra fina de materiais. O sistema é constituído de um pulverizador Renard de amostras, um recipiente cilíndrico que contém um bloco também cilíndrico, utilizado como ferramenta de moagem. Ambos são maciços, fabricados em aço especial de liga Cr-Ni-Mo, apresentando dureza de 65 HRc. As amostras são seladas no interior do recipiente cilíndrico sob atmosfera de argônio, a fim de evitar oxidação. Após serem moídas durante tempos de moagem distintos, as amostras foram retiradas para serem analisadas por difração de raios-X e, no caso desta tese, por Ressonância Magnética Nuclear. Todo o processo de moagem foi realizado na Universidade Federal do Espírito Santo.

Para evitar oxidação, as amostras foram colocadas nos respectivos porta-amostras com óleo de silicone.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Resultados

Neste capítulo apresentaremos os resultados das medidas de ressonância magnética nuclear e os espectros de raios-X das amostras dos dois sistemas, Gd-Co e Gd-Fe, submetidas a tempos de moagem distintos. A técnica de RMN foi utilizada para o estudo das propriedades magnéticas em função do tempo de moagem. A difração de raios-X nos informa sobre a desordem estrutural introduzida na rede cristalina. Em primeiro lugar serão apresentados os resultados obtidos das amostras derivadas do GdCo_2 e em seguida, do GdFe_2 . Em seguida discutiremos aspectos particulares e gerais das medidas, e os argumentos sobre os quais estão sustentadas as interpretações e as conclusões deste trabalho.

4.1.1 Gd-Co

Na figura 4-1 se encontram os espectros de raios-X do sistema Gd-Co preparado por moagem durante 0 h, 0,5 h, 1 h, 3 h, 5 h, 7 h, 10 h, 25 h e 100 h. A radiação utilizada (K_α) foi de cobalto ($\lambda=1,7902\text{\AA}$).

Acompanhando os espectros de raios-X do sistema Gd-Co notamos que até 1 h de moagem não houve nenhuma alteração considerável nas linhas. Após 3 h de moagem as linhas do composto inicial sofrem um alargamento. Para 5 h de moagem, somente a linha de maior intensidade do composto original se mantém (em torno de $2\theta = 48,5^\circ$), apresentando baixa intensidade, comparável às intensidades das novas linhas que surgem neste espectro. Estas novas linhas mantêm suas posições para tempos de moagem superiores a 7 h. Acima de 70 h de moagem, além do alargamento das linhas, ocorre também redução

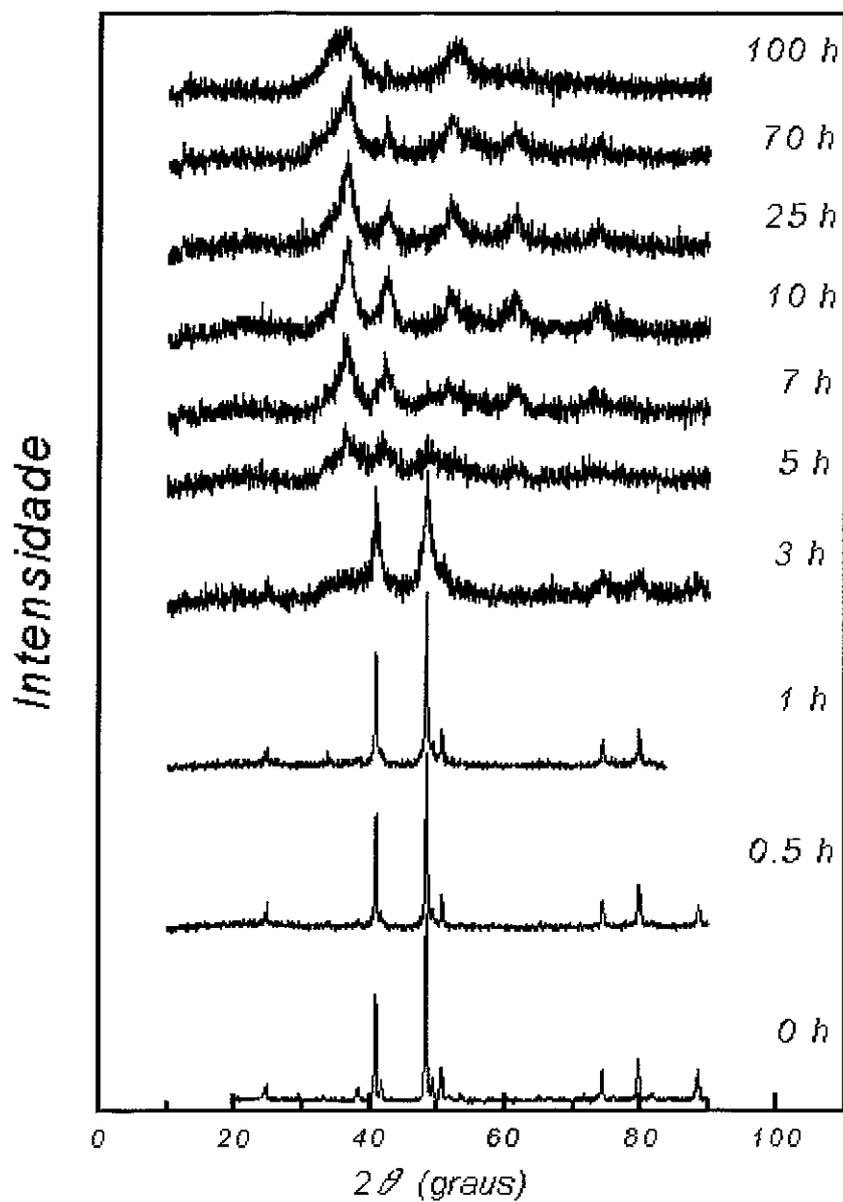


Figura 4-1: Padrões de difração de raios-X das amostras preparadas por moagem a partir do composto intermetálico $GdCo_2$.

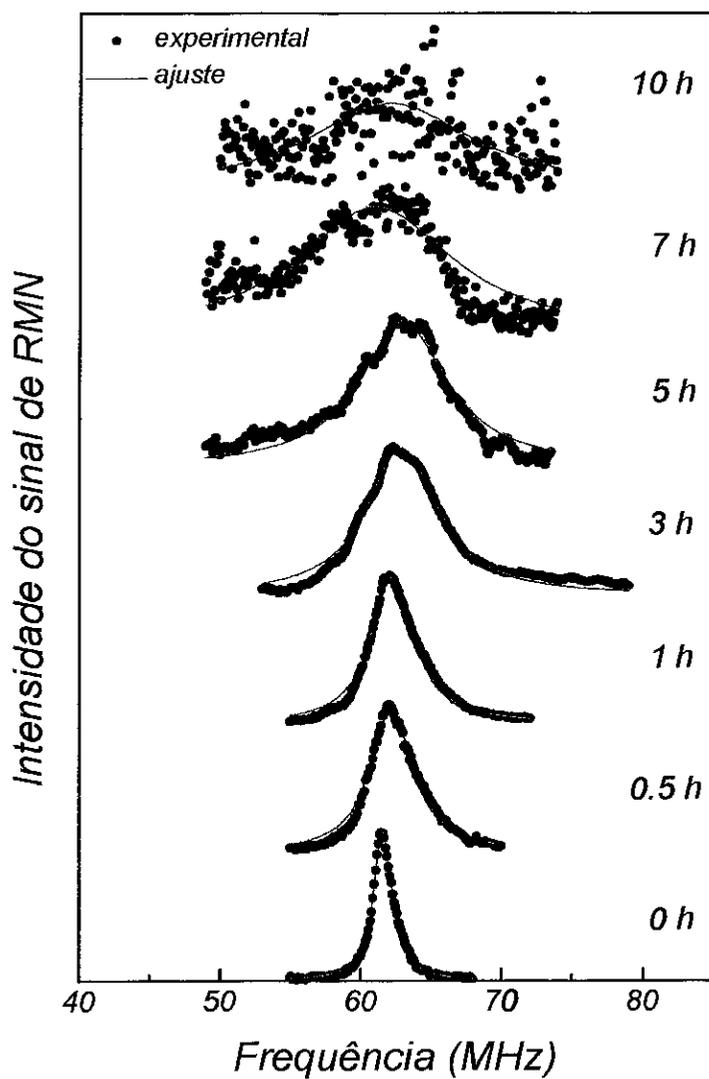


Figura 4-2: Espectros de RMN do ^{59}Co das amostras preparadas por moagem a partir do c-GdCo_2 . As linhas contínuas são os ajustes de mínimos quadrados com uma lorentziana.

do número de picos. Na tabela 4.1 estão listadas, para efeito de comparação, as posições (2θ) das linhas da amostra cristalina com estrutura do tipo fase de Laves (C15), e da amostra moída durante 10 horas. As linhas estão apresentadas em ordem decrescente de intensidade.

Tabela 4.1: Posição (2θ) das linhas de raios-X das amostras c-GdCo₂ e da amostra com tempo de moagem de 10 h.

Tempo (h)	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a
0	48,2°	40,8°	79,7°	74,4°	50,6°	88,5°	24,7°
10	36,5°	42,6°	51,8°	61,4°	73,6°	77,8°	—

Acompanhamos com a técnica de ressonância magnética nuclear as amostras preparadas até 10 h de moagem a partir do GdCo₂, através da ressonância do núcleo do ⁵⁹Co. As medidas foram feitas a 4,2 K num espectrômetro de banda-larga cujos componentes e operação estão descritos no capítulo 3. Os espectros de RMN são mostrados na figura 4-2.

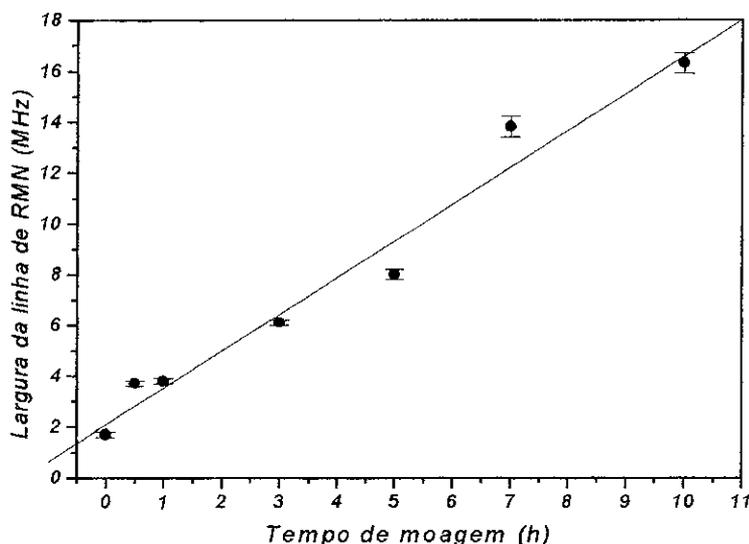


Figura 4-3: Variação da largura de linha de RMN com o tempo de moagem nas amostras moídas a partir do GdCo₂. A reta é apenas um guia para os olhos.

Os espectros de RMN do pó moído apresentam largura de linha crescente com o tempo de moagem (figura 4-3). Diferentemente do que ocorre com as linhas no difratograma

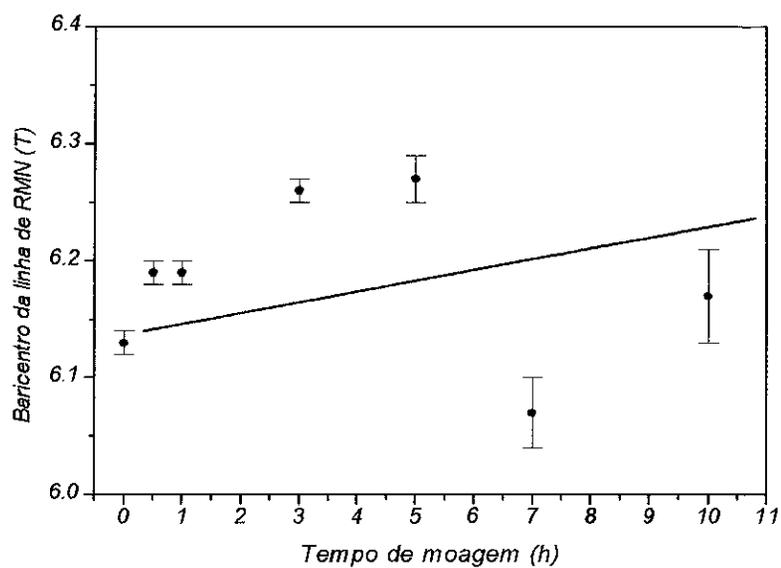


Figura 4-4: Variação do baricentro da linha de RMN com o tempo de moagem nas amostras moídas a partir do $GdCo_2$. A reta é apenas um guia para os olhos.

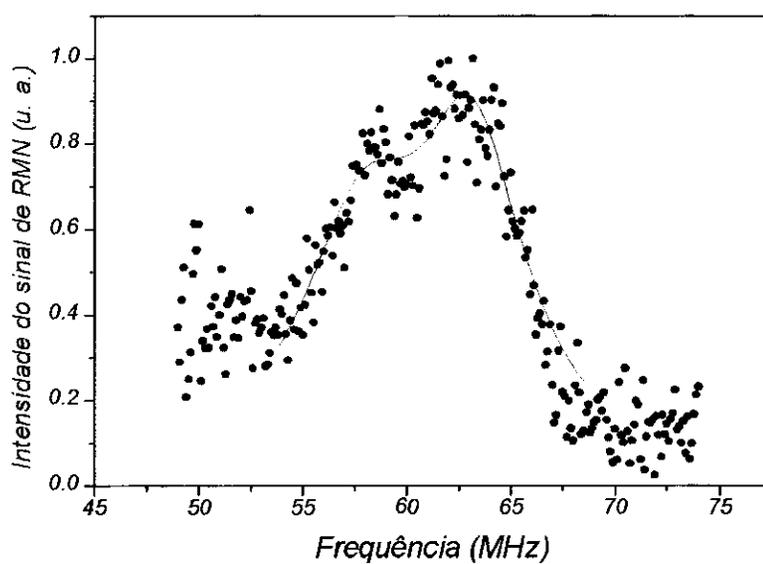


Figura 4-5: Espectro de RMN da amostra de $GdCo_2$ moída durante 7 h, ajustado com duas lorentzianas.

de raios-X, o alargamento já é visível a partir de 30 minutos. Além do alargamento, observamos também um deslocamento do baricentro do espectro em direção a frequências mais altas, principalmente nas amostras moídas durante 0.5 h, 1 h e 3 h. As amostras com até cinco horas de moagem apresentam uma saturação no gráfico de posição do baricentro da linha versus tempo; com sete horas de moagem o mesmo sofre um deslocamento na direção de frequências mais baixas. Este comportamento é mostrado na figura 4-4. A posição do baricentro da linha foi medida determinando-se a posição da lorentziana que melhor se ajusta a cada espectro.

Na tabela 4.2 estão mostrados os valores encontrados para a frequência ($\bar{\nu}$) e campo hiperfino do baricentro das linhas ($\overline{B_{hf}}$) e largura das mesmas ($\Delta\nu$) em função do tempo de moagem (Tempo). O campo hiperfino é calculado através de:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_{hf} \quad (4.1)$$

O valor do fator giromagnético para o ^{59}Co é: $\frac{\gamma}{2\pi} = 10,054 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ [6]

Tabela 4.2: Frequência e campo hiperfino do baricentro da linha e largura de linha de RMN, em função do tempo de moagem (Tempo), obtidos pelos ajustes dos espectros do ^{59}Co no Gd-Co (figura 4-2).

Tempo (h)	$\bar{\nu}$ (MHz)	$\overline{B_{hf}}$ (T)	$\Delta\nu$ (MHz)
0	61,6(1)	6,13(1)	1,7(1)
0.5	62,2(1)	6,19(1)	3,7(1)
1	62,2(1)	6,19(1)	3,8(1)
3	62,9(1)	6,26(1)	6,1(1)
5	63,0(2)	6,27(2)	7,7(2)
7	61,0(3)	6,07(3)	13,8(4)
10	62,0(4)	6,17(4)	16,3(4)

A figura 4-5 mostra o espectro da amostra de GdCo_2 moída depois de 7 h, ajustado com duas lorentzianas. Este ajuste permite identificar melhor a linha que aparece em torno de 58 MHz nesta amostra.

O estudo da intensidade do eco em função da potência de rf aplicada pode fornecer informações sobre regiões locais da amostra com diferentes anisotropias magneto-cristalinas. No capítulo 3, por exemplo, vimos no caso do Fe-metálico, que o sinal de RMN provém principalmente de paredes de domínio. A figura 4-6 mostra a curva da intensidade do sinal de RMN do c- GdCo_2 em função de $B_1/B_{1\text{max}}$. A potência de rf é proporcional ao quadrado da amplitude B_1 .

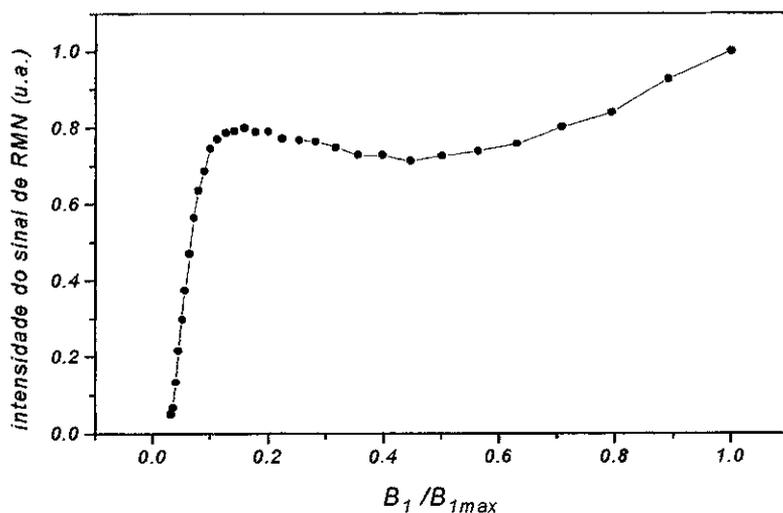


Figura 4-6: Dependência da intensidade do sinal de RMN com B_1/B_{1max} no c-GdCo₂ (potência $\propto B_1^2$).

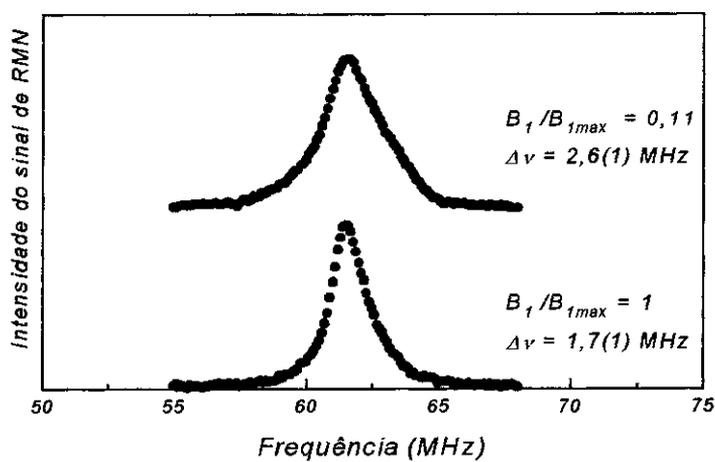


Figura 4-7: Espectros de RMN do c-GdCo₂ medidos com potências de rf diferentes.

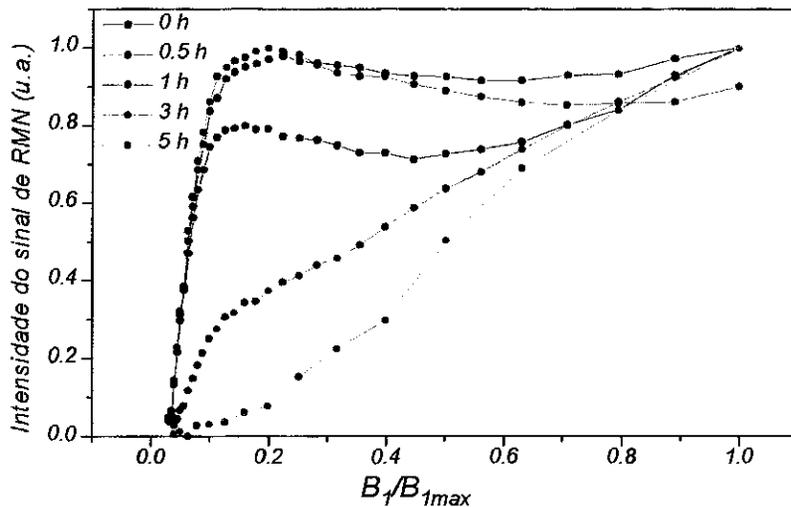


Figura 4-8: Dependência da intensidade do sinal de RMN com a potência de r.f. para diferentes tempos de moagem do sistema Gd-Co.

O valor de $B_{1\max}$ foi estimado em torno de 10 Gauss. Diferentemente do Fe metálico, a curva do sinal de RMN versus $B_1/B_{1\max}$ do c- GdCo_2 apresenta duas regiões: um máximo bem definido (1ª região) seguido de um novo aumento do sinal (2ª região). Os espectros feitos com as condições de excitação correspondentes a cada região, apresentam larguras de linha diferentes, como mostra a figura 4-7. Observamos que na amostra cristalina a largura de linha diminui com o aumento da potência de rf.

Com o objetivo de estudar a curva de intensidade do eco com a amplitude de B_1 em função do tempo de moagem, fizemos as medidas mostradas na figura 4-8. Segundo o comportamento das curvas, observamos que o máximo presente na 1ª região se mantém aproximadamente em torno da mesma posição até 3 h de moagem. Outra característica é que este máximo diminui bastante em relação à segunda região, em 3 h de moagem, até se tornar invisível em 5 h de moagem.

A figura 4-9 mostra os espectros de RMN das amostras cristalina e moídas com condição de excitação $B_1/B_{1\max} = 0,11$. Neste caso, não foi possível realizar as medidas das amostras moídas durante intervalos de tempo maiores que 5 h, devido à baixa intensidade do sinal. A medida de RMN da amostra moída após 5 h, nesta condição, exigiu uma duração de 30 h. Na tabela 4.3 estão mostrados os valores encontrados para

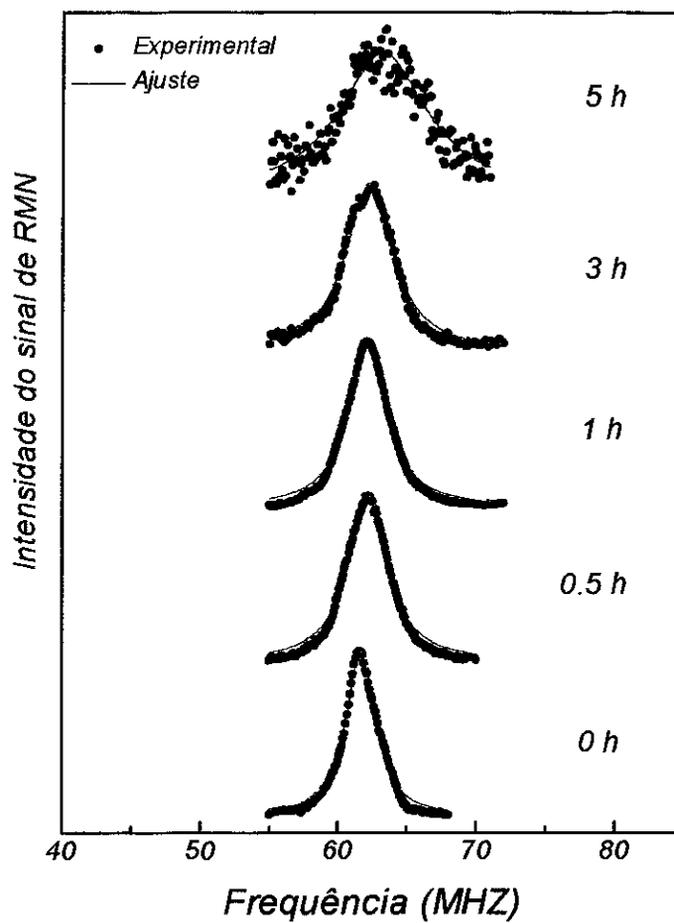


Figura 4-9: Espectros de RMN do ^{59}Co , até 5 h de moagem, medidos com $B_1/B_{1\text{max}} = 0,11$; as linhas contínuas são ajustes com uma única lorentziana.

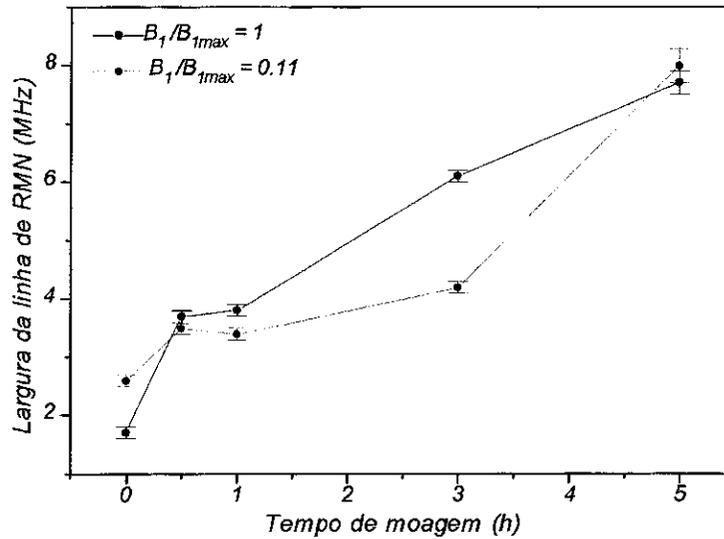


Figura 4-10: Variação da largura de linha de RMN com o tempo de moagem no sistema Gd-Co para dois valores da potência de r.f.

a frequência ($\bar{\nu}$) e campo hiperfino do baricentro das linhas ($\overline{B_{hf}}$) e largura das mesmas ($\Delta\nu$) em função do tempo de moagem (Tempo), referentes aos espectros medidos com $B_1/B_{1max} = 0,11$.

Na figura 4-10 podemos verificar que para tempos de moagem fixos, as linhas de RMN dos espectros feitos com diferentes potências de rf apresentam larguras diferentes, com exceção daquelas correspondentes aos espectros da amostra moída durante 5 h.

Tabela 4.3: Frequência e campo hiperfino do baricentro da linha e largura de linha, em função do tempo de moagem (Tempo), obtidos a partir dos ajustes dos espectros do ^{59}Co no Gd-Co da figura 4-9.

Tempo (h)	$\bar{\nu}$ (MHz)	$\overline{B_{hf}}$ (T)	$\Delta\nu$ (MHz)
0	61,7(1)	6,13(1)	2,6(1)
0.5	62,2(1)	6,19(1)	3,5(1)
1	62,1(1)	6,18(1)	3,4(1)
3	62,2(1)	6,19(1)	4,2(1)
5	63,2(4)	6,29(4)	8,0(3)

A seguir apresentaremos os resultados obtidos para as amostras preparadas a partir do GdFe_2 .

4.1.2 Gd-Fe

Os difratogramas de raios-X das amostras moídas durante 0 h, 0,25 h, 0,5 h, 1 h, 3 h, 7 h, 15 h, 70 h e 100 h a partir do GdFe_2 [53] se encontram na figura 4-11.

Podemos observar pelos espectros de raios-X que os primeiros minutos de moagem não introduziram nenhuma modificação aparente nas linhas. Depois de 1 h de moagem observamos que as linhas mais intensas do composto original ficaram bastante reduzidas, aparecendo várias linhas inexistentes no espectro inicial. Depois de três horas as linhas do composto cristalino não são mais visíveis, e somente algumas linhas que apareceram depois de 1 h de moagem permanecem. Com o aumento do tempo de moagem, essas linhas mantêm suas posições e apresentam um crescente alargamento até 100 h. Após 70 h de moagem verifica-se também redução do número de picos de raios-X. Na tabela 4.4 comparamos as posições (2θ) dos picos de raios-X da amostra cristalina c- GdFe_2 , que também cristaliza com estrutura do tipo fase de Laves (C15), e das amostras moídas durante 1 h e 7 h.

Tabela 4.4: Posição (2θ) das linhas de raios-X das amostras de GdFe_2 moídas durante 0 h, 1 h e 7 h.

Tempo (h)	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	5 ^a	6 ^a	7 ^a	8 ^a	9 ^a
0	47,3°	40°	78°	72,8°	49,6°	86,5°	24,2°	63,7°	57,9°
1	36,3°	42,2°	49,4°	45,1°	52,4°	61,2°	73,4°	47,4°	77,4°
7	36,3°	42,2°	52,4°	61,2°	73,2°	77,2°	—	—	—

Tempo (h)	10 ^a	11 ^a	12 ^a
0	—	—	—
1	40,1°	63,7°	24,6°
7	—	—	—

As medidas de RMN puderam acompanhar os efeitos de até 7 h de moagem do GdFe_2 através das ressonâncias dos núcleos de ^{155}Gd , ^{157}Gd e ^{57}Fe . Os espectros de ^{155}Gd e ^{157}Gd em função do tempo de moagem estão nas figuras 4-12 e 4-13. Podemos verificar que, assim como ocorre nos espectros de raios-X, não houve nenhuma modificação significativa durante os primeiros minutos de moagem. Depois de 1 h de moagem, ao contrário do que ocorre nos espectros de raios-X, as linhas nas posições correspondentes às do composto original permanecem bem nítidas. Também observamos que novas linhas aparecem em

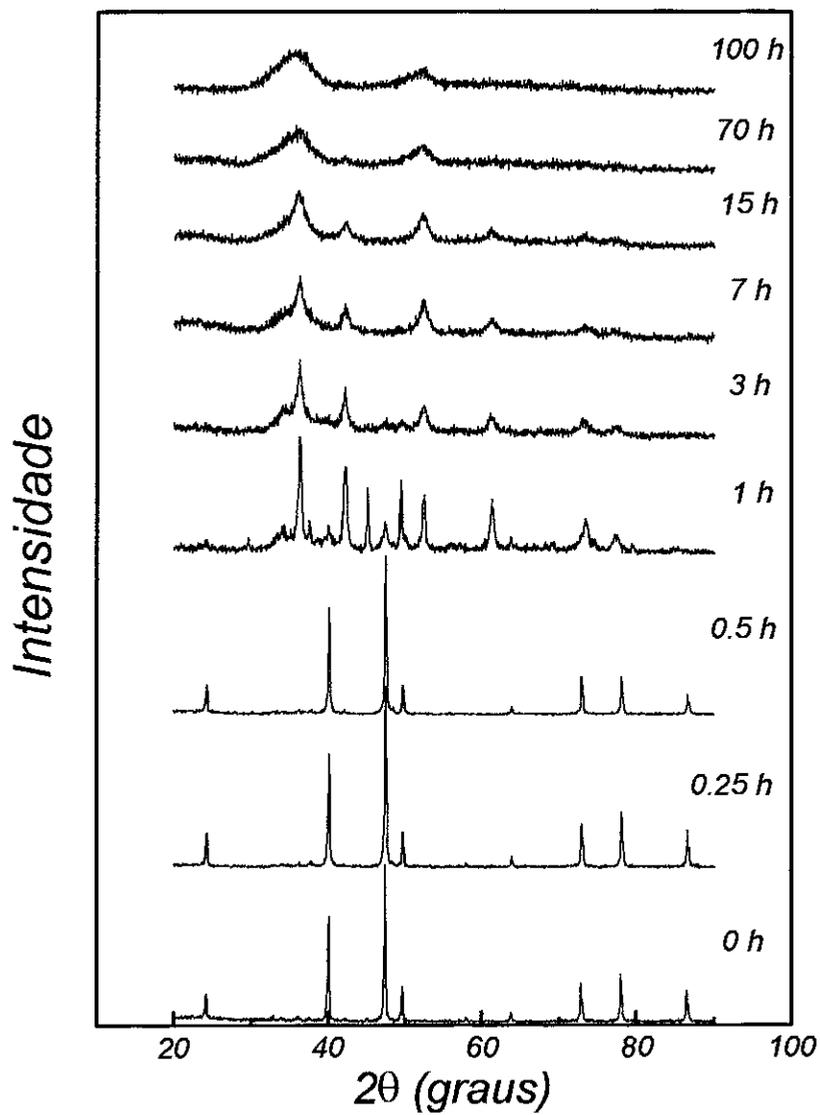


Figura 4-11: Padrões de difração de raios-X das amostras preparadas por moagem a partir do composto intermetálico $GdFe_2$.

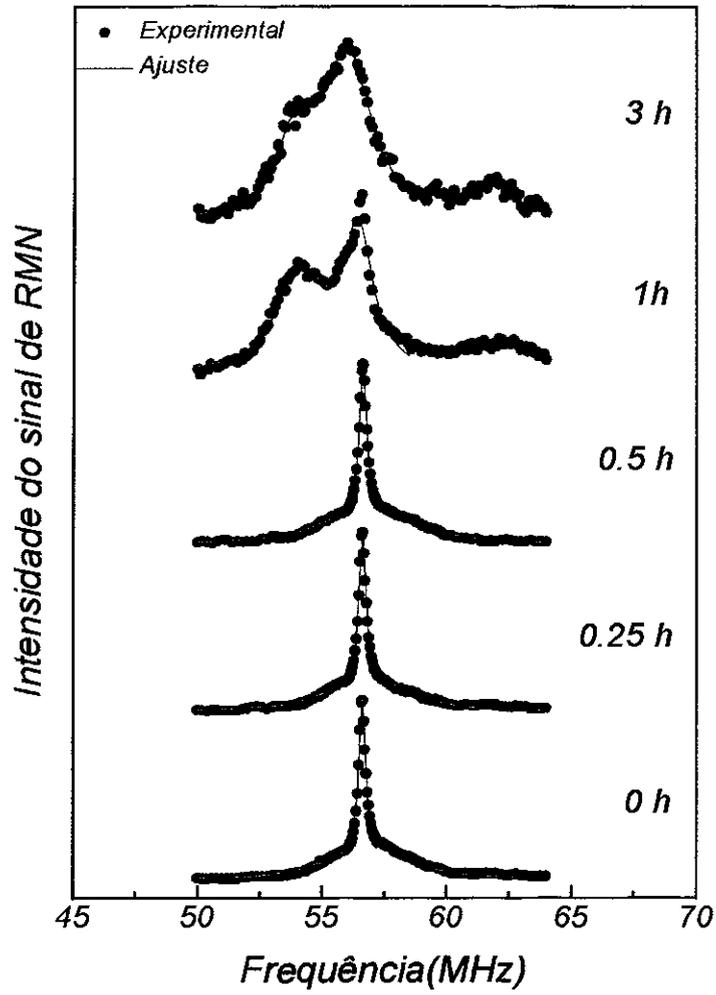


Figura 4-12: Espectros de RMN do ^{155}Gd das amostras preparadas por moagem a partir do c-GdFe_2 ($B_1/B_{1\text{max}} = 0, 18$).

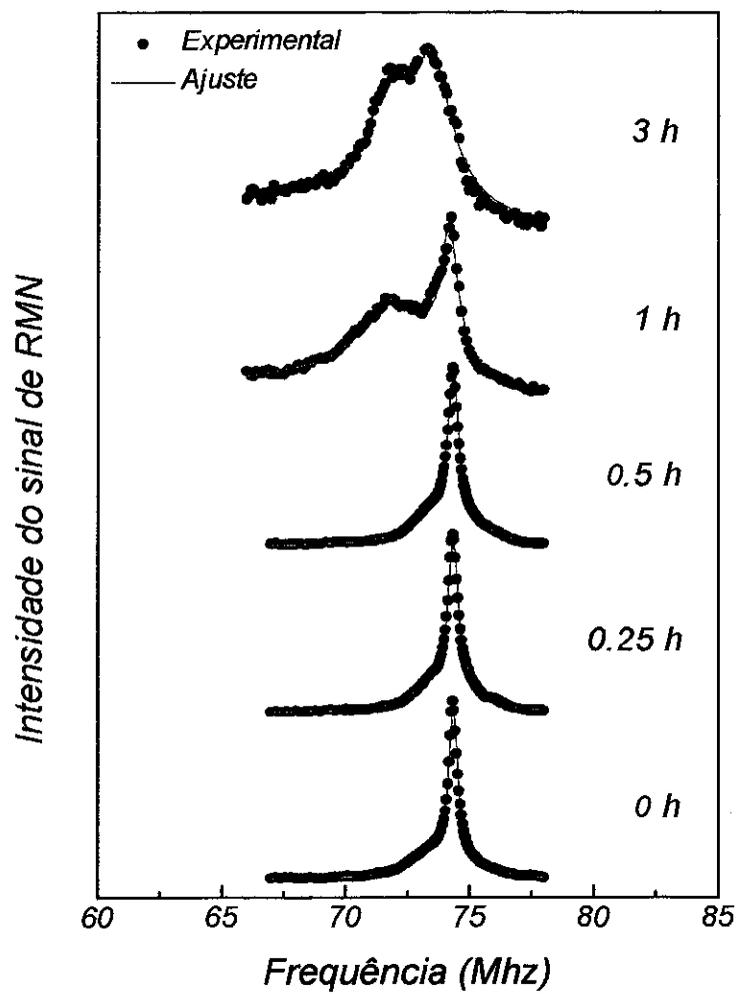


Figura 4-13: Espectros de RMN do ^{157}Gd das amostras preparadas por moagem a partir do c-GdFe_2 ($B_1/B_{1\text{max}} = 0,18$).

frequências mais baixas que as dos espectros iniciais. Com 3 h de moagem este conjunto de linhas ainda é observado. Outro aspecto é o alargamento da linha a partir de 1 h, como indicado na figura 4-14. Nas tabelas 4.5 e 4.6 estão mostrados os valores da largura ($\Delta\nu$) e posição (ν), em ordem crescente de frequência, das linhas de RMN, em função do tempo de moagem, obtidos pelos ajustes dos espectros das figuras 4-12 e 4-13.

Até 0,5 h de moagem podemos distinguir linhas satélites em torno das linhas principais dos dois isótopos de Gd. Suas posições e larguras estão incluídas nas tabelas. Impusemos que as larguras das linhas satélites seriam iguais no programa de ajuste. Na tabela 4.7 estão os valores do campo hiperfino (neste caso foram excluídas as linhas satélites) em função do tempo de moagem. Os valores para o fator giromagnético utilizados foram: $\frac{\gamma}{2\pi} = 1,307 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ (para o ^{155}Gd) e $\frac{\gamma}{2\pi} = 1,713 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ (para o ^{157}Gd) [6]. O valor do campo hiperfino é tirado pela expressão 4.1 e o seu valor final é uma média entre os campos hiperfinos determinados para os dois isótopos.

Tabela 4.5: Posição e largura das linhas de RMN do ^{155}Gd em função do tempo de moagem, obtidas pelos ajustes dos espectros da fig. 4-12.

Tempo (h)	1ª linha		2ª linha		3ª linha	
	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)
0	55,4(1)	2,7(2)	56,64(2)	0,33(1)	57,6(1)	2,7(2)
0.25	55,6(1)	3,3(2)	56,64(2)	0,34(2)	57,5(2)	3,3(2)
0.5	55,5(1)	3,1(2)	56,65(2)	0,36(2)	57,8(1)	3,1(2)
1	54,2(2)	3,5(4)	56,5(1)	1,4(1)	—	—
3	53,9(2)	2,8(8)	55,9(2)	2,4(2)	—	—

Tabela 4.6: Posição e largura das linhas de RMN do ^{157}Gd em função do tempo de moagem, obtidas a partir dos ajustes dos espectros da fig. 4-13.

Tempo (h)	1ª linha		2ª linha		3ª linha	
	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)
0	73,3(1)	1,7(8)	74,36(3)	0,39(2)	74,6(3)	1,7(4)
0,25	73,4(1)	1,7(4)	74,35(3)	0,47(2)	74,8(3)	1,7(1)
0,5	73,5(1)	1,9(1)	74,36(3)	0,49(2)	75,1(1)	1,9(1)
1	72,1(2)	3,2(5)	74,2(1)	0,9(1)	—	—
3	71,8(2)	2,6(8)	73,5(3)	2,0(2)	—	—

O estudo da intensidade dos sinais de RMN em função da potência de rf foi feito utilizando o ^{155}Gd . A figura 4-15 mostra o comportamento da intensidade do eco na

Tabela 4.7: Campo hiperfino do Gd correspondente às linhas dos espectros dos núcleos $^{155,157}\text{Gd}$ das fig. 4-12 e 4-13, em função do tempo de moagem.

Tempo (h)	$B_{hf}(\text{T})$	
0	43,37(2)	
0,25	43,37(2)	
0,5	43,38(2)	
1	1ª linha	2ª linha
	41,8(2)	43,3(1)
3	1ª linha	2ª linha
	41,6(2)	42,9(3)

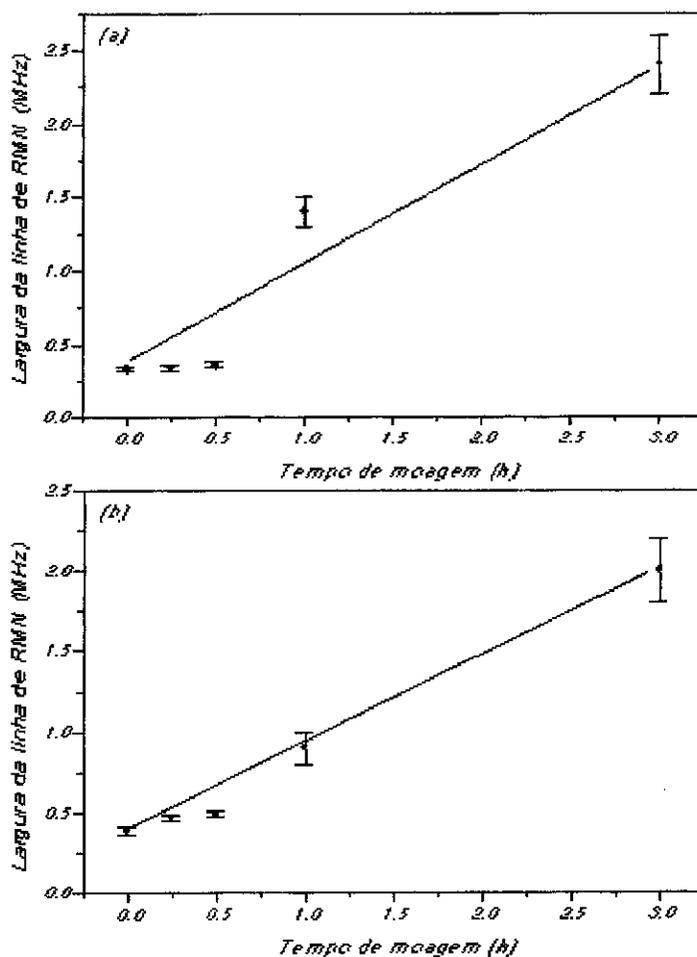


Figura 4-14: Variação da largura da linha de RMN com o tempo de moagem nos espectros de (a) ^{155}Gd e (b) ^{157}Gd .

amostra cristalina de GdFe_2 em função da amplitude do campo oscilante. Diferentemente do que ocorre no $c\text{-GdCo}_2$, observamos um único máximo. A influência da moagem sobre a forma desta curva é mostrada na figura 4-16. Nas amostras de 1 h e 3 h essas medidas foram feitas em torno da frequência de ressonância mais alta do espectro do ^{155}Gd (~ 56 MHz).

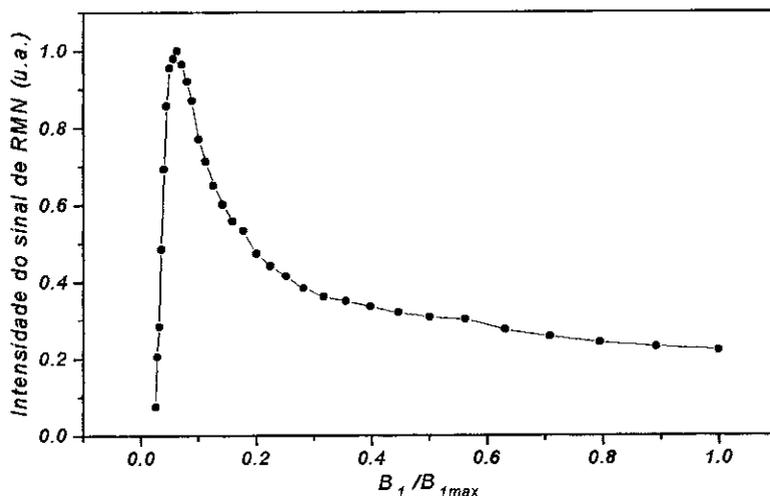


Figura 4-15: Dependência da intensidade do sinal de RMN do ^{155}Gd com a potência de r.f. na amostra cristalina de GdFe_2 .

Os espectros das figuras 4-12 e 4-13 foram medidos com uma razão de $B_1/B_{1\max} = 0,18$. Para estudarmos o comportamento dos espectros em função de outros valores da potência de r.f., como foi feito para o sistema Gd-Co, medimos com uma razão $B_1/B_{1\max} = 0,08$ as amostras moídas durante 0 h, 0,5 h 1 h e 3 h (figuras 4-17 e 4-18) e, com $B_1/B_{1\max} = 1$ as amostras moídas durante 1 h, 3 h e 7 h (figuras 4-19 e 4-20). As tabelas 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 apresentam os valores da posição, largura e campo hiperfino encontrados a partir dos ajustes dos espectros medidos com estas últimas condições.

As figuras 4-21 e 4-22 mostram a variação da largura da linha de RMN, centrada em torno de 56,6 e 74,4 MHz, em função do tempo de moagem, para dois valores diferentes da potência de r.f. Observamos que, apesar das diferentes larguras para diferentes potências de r.f., os valores tendem para um ponto comum, analogamente ao que ocorre no sistema Gd-Co moído.

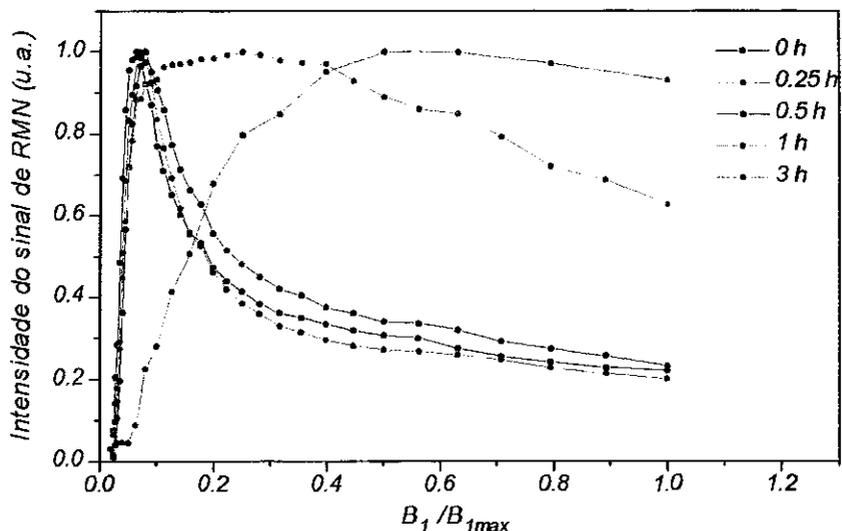


Figura 4-16: Dependência da intensidade do sinal de RMN do ^{155}Gd com a potência de r.f. para diferentes tempos de moagem no sistema Gd-Fe.

Tabela 4.8: Posição e largura das linhas de RMN do ^{155}Gd em função do tempo de moagem, obtidas a partir dos ajustes dos espectros da fig. 4-17.

Tempo (h)	1ª linha		2ª linha		3ª linha	
	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)
0	55,4(1)	2,4(2)	56,64(2)	0,32(2)	57,8(1)	2,4(2)
0.5	55,4(1)	2,0(2)	56,66(2)	0,37(2)	57,8(1)	2,0(2)
1	54,1(1)	2,8(3)	56,6(1)	0,6(1)	—	—
3	54,5(3)	2,5(9)	56,4(3)	1,9(3)	—	—

Tabela 4.9: Posição e largura das linhas de RMN do ^{157}Gd em função do tempo de moagem, obtidas a partir dos ajustes dos espectros da fig. 4-18.

Tempo (h)	1ª linha		2ª linha		3ª linha	
	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)
0	73,1(1)	1,9(2)	74,37(2)	0,39(2)	75,0(2)	1,9(2)
0.5	73,3(1)	2,0(2)	74,38(2)	0,45(2)	74,9(1)	2,0(2)
1	71,9(1)	3,8(5)	74,2(1)	0,7(1)	—	—
3	72,1(3)	3,7(8)	74,0(3)	1,3(3)	—	—

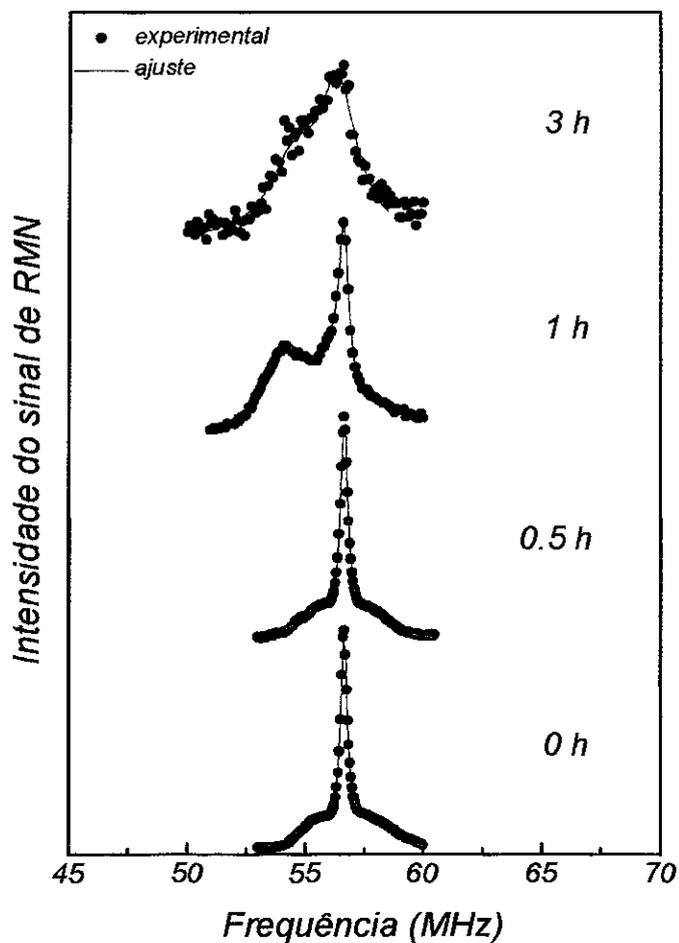


Figura 4-17: Espectros de RMN do ^{155}Gd no sistema Gd-Fe medidos com $B_1/B_{1\text{max}} = 0,08$.

Tabela 4.10: Campo hiperfino do Gd correspondente às linhas dos espectros dos núcleos $^{155,157}\text{Gd}$ das fig. 4-17 e 4-18, em função do tempo de moagem.

Tempo (h)	$B_{hf}(\text{T})$	
0	43,39(2)	
0,5	43,39(2)	
1	1ª linha	2ª linha
	41,7(1)	43,32(7)
3	1ª linha	2ª linha
	41,9(2)	43,2(2)

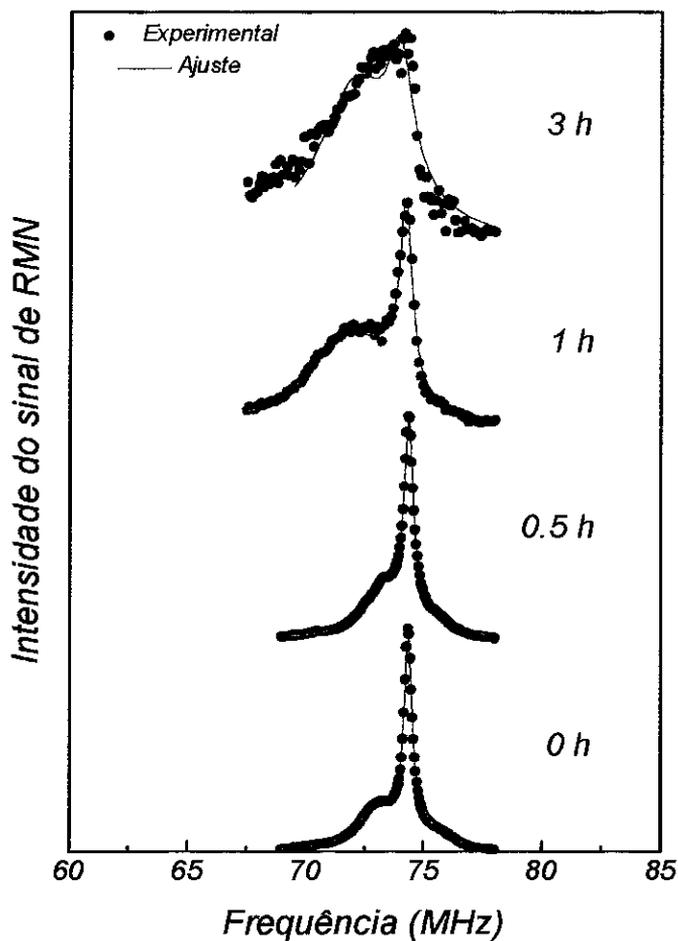


Figura 4-18: Espectros de RMN do ^{157}Gd no sistema Gd-Fe medidos com $B_1/B_{1\text{max}} = 0,08$.

Tabela 4.11: Posição e largura das linhas de RMN do ^{155}Gd em função do tempo de moagem, obtidas a partir dos ajustes dos espectros da fig. 4-19.

Tempo (h)	1° linha		2° linha		3° linha	
	$\nu(\text{MHz})$	$\Delta\nu(\text{MHz})$	$\nu(\text{MHz})$	$\Delta\nu(\text{MHz})$	$\nu(\text{MHz})$	$\Delta\nu(\text{MHz})$
1	53,6(1)	2,6(2)	54,9(1)	0,6(4)	56,2(1)	2,1(1)
3	53,9(2)	3,0(4)	56,1(2)	2,5(2)	—	—
7	54,1(4)	7(1)	—	—	—	—

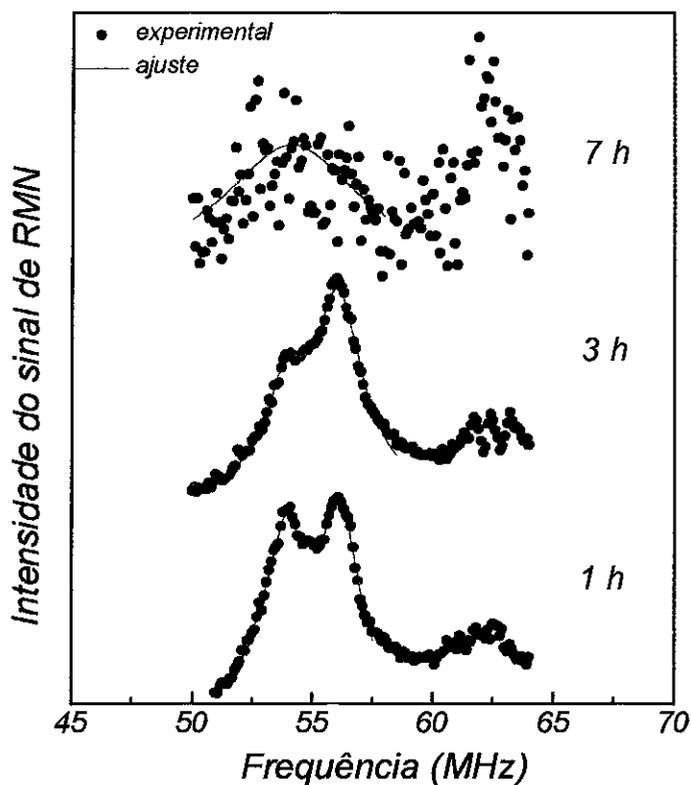


Figura 4-19: Espectros de RMN do ^{155}Gd no sistema Gd-Fe medidos com $B_1/B_{1\text{max}} = 1$.

Tabela 4.12: Posição e largura das linhas de RMN do ^{157}Gd em função do tempo de moagem, obtidas a partir dos ajustes dos espectros da fig. 4-20.

Tempo (h)	1° linha		2° linha		3° linha	
	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)	ν (MHz)	$\Delta\nu$ (MHz)
1	71,4(1)	2,0(3)	72,9(2)	0,9(2)	73,9(1)	1,7(3)
3	72,0(3)	2,4(6)	73,6(2)	2,0(2)	—	—
7	70,9(5)	7(1)	—	—	—	—

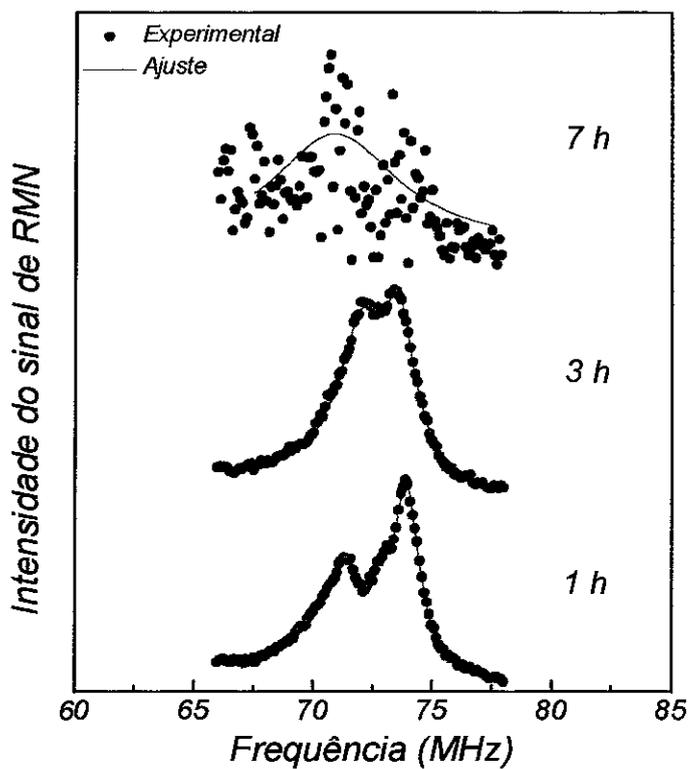


Figura 4-20: Espectros de RMN do ^{157}Gd no sistema Gd-Fe medidos com $B_1/B_{1\text{max}} = 1$.

Tabela 4.13: Campo hiperfino do Gd correspondente às linhas dos espectros dos núcleos $^{155,157}\text{Gd}$ das fig. 4-19 e 4-20, em função do tempo de moagem.

Tempo (h)	B_{hf} (T)		
	1ª linha	2ª linha	3ª linha
1	41,4(4)	42,3(1)	43,07(8)
	41,6(2)	43,0(2)	
7	41,3(3)		

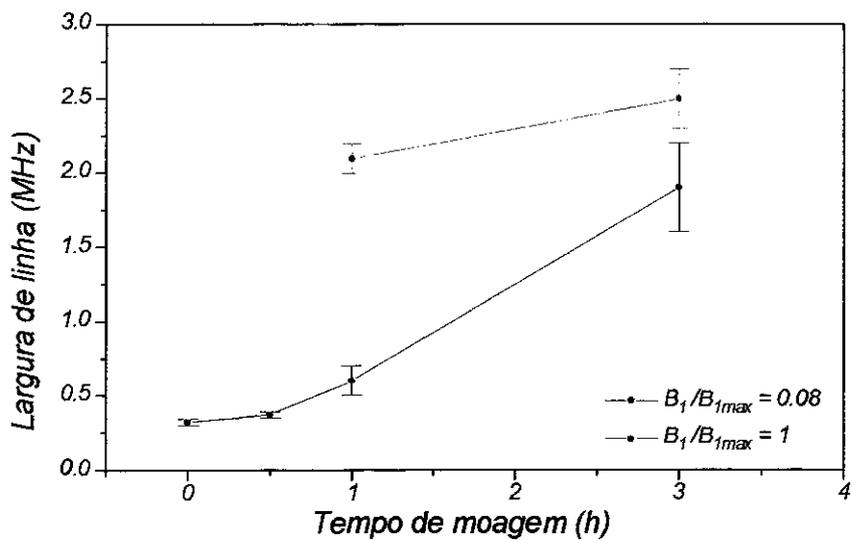


Figura 4-21: Variação da largura de linha de RMN do ^{155}Gd com o tempo de moagem no sistema Gd-Fe, para dois valores diferentes da potência de rf.

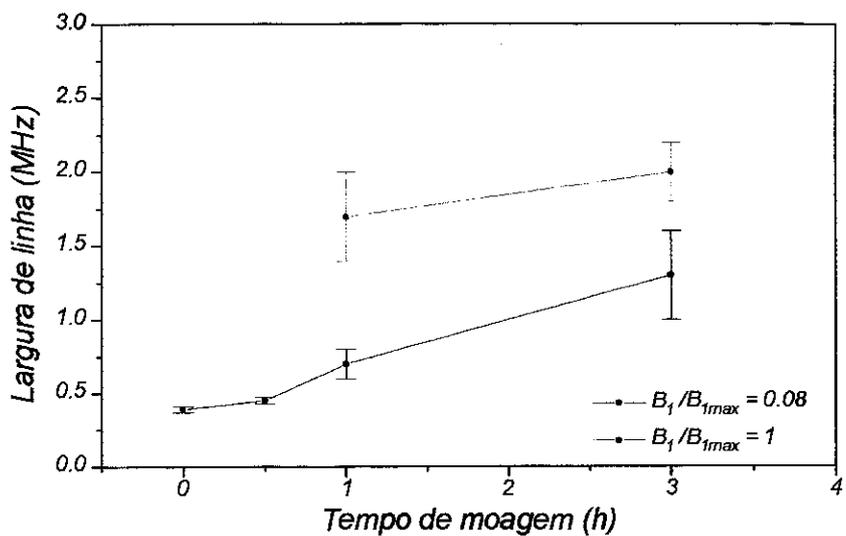


Figura 4-22: Variação da largura de linha de RMN do ^{157}Gd com o tempo de moagem no sistema Gd-Fe, para dois valores diferentes da potência de rf.

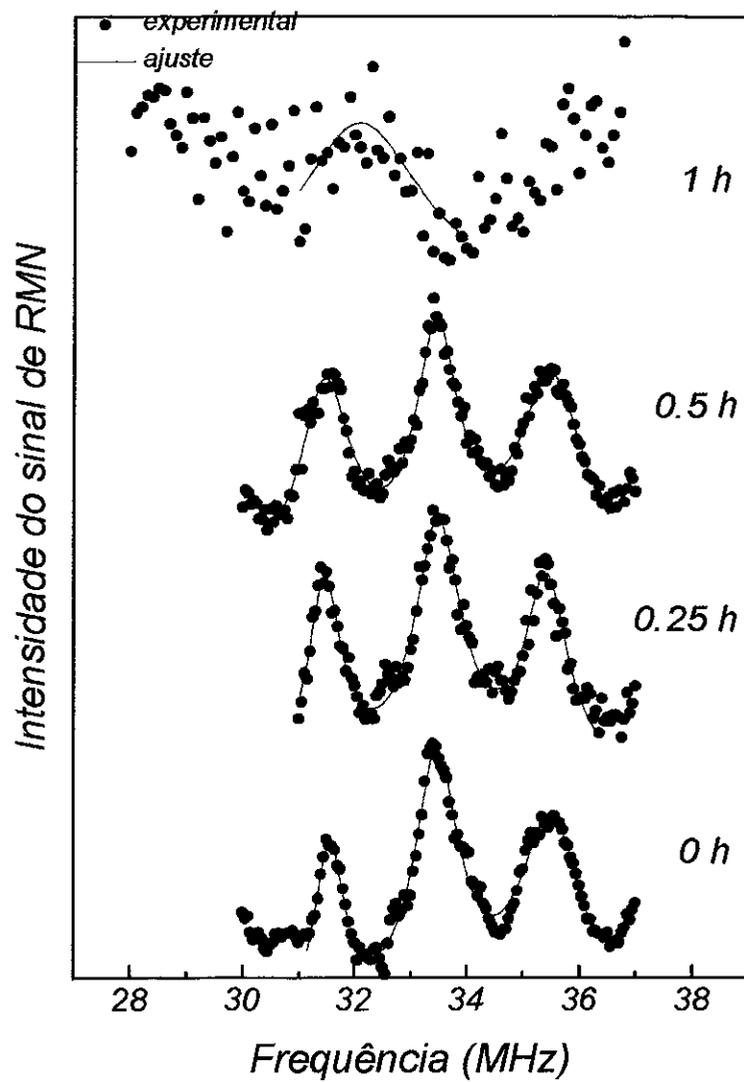


Figura 4-23: Espectros de RMN feitos na região de ressonância do ^{57}Fe no composto GdFe_2 com até 1 h de moagem.

Tabela 4.14: Frequências centrais e larguras das linhas dos espectros de RMN na região de ressonância do ^{57}Fe no composto GdFe_2 .

Tempo (h)	1ª linha		2ª linha		3ª linha	
	$\nu(\text{MHz})$	$\Delta\nu(\text{MHz})$	$\nu(\text{MHz})$	$\Delta\nu(\text{MHz})$	$\nu(\text{MHz})$	$\Delta\nu(\text{MHz})$
0	31,55(3)	0,7(1)	33,46(3)	1,0(1)	35,50(3)	1,4(1)
0.25	31,46(3)	0,7(1)	33,49(3)	1,0(1)	35,41(3)	0,9(1)
0.5	31,46(3)	1,1(1)	33,46(3)	1,0(1)	35,49(3)	1,5(1)
1	$\nu(\text{MHz})$			$\Delta\nu(\text{MHz})$		
	32,09(9)			2,8(9)		

Tabela 4.15: Campos efetivos encontrados para as linhas dos espectros de RMN na região de ressonância do ^{57}Fe no composto GdFe_2 .

Tempo (h)	B (T)		
	1ª linha	2ª linha	3ª linha
0	22,94(2)	24,32(2)	25,81(2)
0.25	22,87(2)	24,35(2)	25,74(2)
0.5	22,87(2)	24,32(2)	25,79(2)
1	23,3(1)		

Examinamos também os espectros de RMN do ^{57}Fe pertencente ao sistema Gd-Fe até 1 h de moagem; não foi possível estudar as amostras de mais de 1 h de moagem devido à baixa intensidade deste sinal com relação ao sinal do Gd (mesmo no caso da amostra c- GdFe_2). Os espectros estão mostrados na figura 4-23. Podemos observar a presença de três linhas que permanecem até 0,5 h de moagem. O espectro da amostra moída durante 1 h apresenta uma dispersão alta dos pontos experimentais, devido à redução da intensidade do sinal. Nas tabelas 4.14 e 4.15 apresentamos as posições da frequência central, largura e campo medido de cada linha. O fator giromagnético utilizado para o Fe foi: $\frac{\gamma}{2\pi} = 1,3756 \text{ MHz}\cdot\text{T}^{-1}$ [6].

4.2 Discussão

Antes de iniciar a discussão sobre os resultados, lembramos que este trabalho foi realizado em colaboração com a Universidade Federal do Espírito Santo. Nas amostras preparadas a partir do GdFe_2 , além das medidas de raios-X, também foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer [53]. Os colaboradores deste trabalho também tiveram grande

participação na análise dos espectros de raios-X de ambos sistemas. Esta tese contribui com as medidas de RMN, o que proporcionou um grande complemento ao estudo da moagem sobre os sistemas GdCo_2 e GdFe_2 .

4.2.1 Análise dos espectros de raios-X

Nos espectros de raios-X de ambos sistemas, as linhas características das estruturas C15 permanecem inicialmente. No caso do sistema Gd-Co, a partir de 3 h de moagem as linhas apresentam um alargamento, e em 5 h, nota-se o surgimento de novas linhas, com a redução da intensidade daquelas associadas ao composto cristalino (GdCo_2). No caso do Gd-Fe observamos também a presença de novas linhas, e a diminuição da intensidade das linhas associadas ao composto inicial (GdFe_2) a partir de 1 h de moagem. Acima destes tempos de moagem, 5 h no Gd-Co e 1 h no Gd-Fe, as posições das linhas de raios-X coincidem em ambos sistemas. Nas tabelas 4.1 e 4.4 observamos, por exemplo que para 10 h, no primeiro, e 7 h no segundo sistema, existem linhas em comum em torno de $2\theta = 36^\circ, 42^\circ, 52^\circ, 61^\circ, 73^\circ$ e 77° . A linha posicionada em $2\theta = 52,4^\circ$, no sistema Gd-Fe, coincide com a linha de maior intensidade do Fe bcc, correspondente ao plano (110), e a linha em $2\theta = 51,8^\circ$, no sistema Gd-Co, coincide com a linha de maior intensidade, correspondente ao plano de difração (111), do Co fcc. Isto leva à constatação de que a moagem introduziu um efeito de segregação dos elementos que compunham o composto original. Este efeito foi observado anteriormente no composto de estrutura fase de Laves (C15) YFe_2 [17]. O efeito da segregação no sistema Gd-Fe foi também verificado por medidas de espectroscopia Mössbauer, nas quais o sexteto magnético proveniente do ferro metálico é identificado a partir de 1 hora de moagem [53].

As linhas posicionadas em torno de $2\theta = 36^\circ, 42^\circ, 61^\circ, 73^\circ$ e 77° não coincidem com os padrões de raios-X dos compostos cristalinos existentes em outras possíveis composições para ambos sistemas. A princípio, essas linhas foram atribuídas a uma estrutura rica em Gd, por consequência da segregação. No trabalho citado acima [53], obteve-se através da simulação de uma rede fcc, para o átomo de Gd, utilizando um programa de indexação de linhas de raios-X, um padrão de difração idêntico ao observado. Nos espectros de raios-X que obtivemos para o sistema Gd-Fe, o parâmetro de rede encontrado para a estrutura de Gd fcc foi: $a_0 = (4,98 \pm 0,01) \text{ \AA}$. No caso do sistema Gd-Co foi encontrado $a_0 = (4,96 \pm 0,01) \text{ \AA}$. No primeiro caso, a estrutura mais comum (hcp) do Gd poderia estar alterada devido à presença de átomos de Fe, ou de agregados de Fe [53]. No sistema

Gd-Co o mesmo pode ocorrer devido à presença de átomos de Co, ou de agregados dos mesmos. Na figura 4-24 mostramos o resultado da simulação, para o sistema Gd-Fe, correspondendo os picos de raios-X aos respectivos planos de difração.

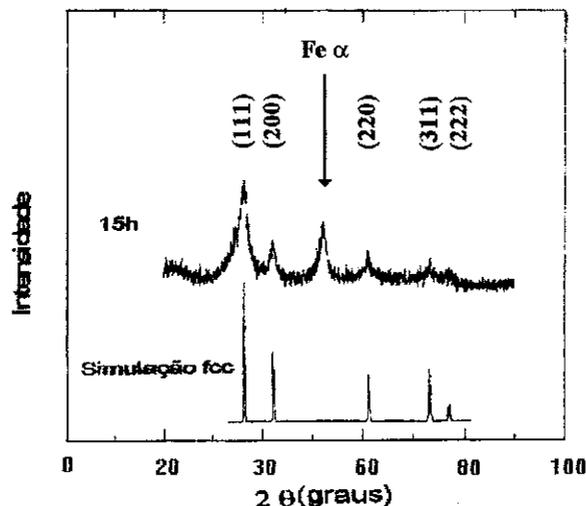


Figura 4-24: Espectro de difração de raios-X de uma rede fcc de Gd, obtido por simulação, e espectro da amostra moída durante 15 h a partir do $GdFe_2$. [53].

O trabalho de Alonso et al. [20] mostra que é possível produzir uma estrutura de Gd fcc após 8 h de moagem, a partir da estrutura estável hcp do Gd metálico puro. O parâmetro de rede para o Gd fcc obtido neste trabalho foi $a_0 = 4,95 \text{ \AA}$.

No espectro de raios-X da amostra de $GdFe_2$ moída durante 1h ocorreram linhas em torno de $2\theta = 45^\circ$ e 49° . Estas linhas foram atribuídas ao $GdFeO_3$, uma vez que o interior da câmara, onde se encontrava a amostra, foi acidentalmente exposto ao ar quando a mesma se encontrava ainda aquecida. Isto teria levado à formação de óxidos na amostra. Estas linhas espúrias desapareceram a partir de 3 h de moagem. Com a intenção de verificar se havia alguma relação entre o efeito de segregação dos elementos puros e o acidente, foi feita uma outra série de amostras partindo do $GdFe_2$ com as devidas alterações no procedimento, como por exemplo o resfriamento do frasco logo após a moagem. No entanto, o efeito da segregação continuou sendo observado após 1h de moagem. Nesta segunda série de amostras não foram feitas medidas de RMN.

O alargamento e diminuição da intensidade das linhas de raios-X com o aumento do tempo de moagem em ambos os sistemas é principalmente um resultado da diminuição

do tamanho dos cristalitos, como foi explicado no capítulo 1.

Em geral os espectros de raios-X de soluções sólidas amorfas apresentam um pico largo em torno da posição da linha de intensidade 100% do composto inicial [12]. No caso da moagem dos dois sistemas presentes, após 100 h de moagem os espectros apresentam dois picos bastante alargados em torno de $2\theta = 36^\circ$ e 52° , o primeiro correspondente ao Gd (fcc) e o segundo ao Fe metálico no espectro do Gd-Fe, e ao Co fcc no espectro do Gd-Co. Isto mostra que mesmo para tempos grandes de moagem, ainda existem cristalitos pertencentes aos elementos puros. A estimativa do tamanho (t) destes cristalitos foi feita segundo a fórmula de Scherrer, apresentada no capítulo 1. O resultado é, nos sistemas Gd-Fe e Gd-Co, respectivamente, $L = 36 \text{ \AA}$ e $L = 39 \text{ \AA}$ para o grão de Gd fcc, $L = 58 \text{ \AA}$ para o grão de Fe α e $L = 69 \text{ \AA}$ para o grão de Co.

4.2.2 Análise dos espectros de RMN

Apresentaremos agora a discussão sobre os espectros de RMN, primeiramente do sistema Gd-Co e em seguida, do sistema Gd-Fe.

a) Gd-Co

Neste sistema, a ressonância foi feita no núcleo do ^{59}Co . No GdCo_2 cristalino (c- GdCo_2) medimos um B_{hf} de $6,13 \pm 0,01 \text{ T}$. O sinal do campo é negativo, segundo medidas de RMN de outros autores [54]. A única linha é um resultado já conhecido na literatura, como resultado da equivalência dos sítios magnéticos dos átomos de Co devido à direção de fácil magnetização estar ao longo da direção [001]. Existe uma contribuição das interações R-R e R-TM para a anisotropia magneto-cristalina neste composto, uma vez que as constantes de anisotropia no GdCo_2 são maiores que as mesmas no Co, mas a principal influência vem da subrede de Co [55]. Uma vez que o íon Gd^{3+} é um estado “S” o seu momento magnético é muito pouco influenciado pelos efeitos de campo cristalino.

Na estrutura tipo fase de Laves, o sítio do metal de transição não tem simetria pontual cúbica. Existem, portanto, contribuições ao gradiente de campo elétrico (GCE) no núcleo devidas à distribuição de cargas pontuais e à distribuição da nuvem eletrônica dos elétrons de condução. Há também uma contribuição intra-iônica para o GCE devida à distribuição não esférica das camadas eletrônicas do íon pai (Co^+). O fator angular do termo do gradiente de campo elétrico (vide cap. 2) é $3\cos^2\theta - 1$, onde θ é o ângulo entre o V_{zz} da rede e o B_{hf} . Este fator é praticamente nulo para o caso do GdCo_2 a 4,2 K, em que

$\theta = 54,7^\circ$ (Supondo que o V_{zz} do íon é muito menor que o V_{zz} da rede) [54], ocorrendo apenas a contribuição intra-iônica [56]. No entanto, a interação quadrupolar foi medida através do decaimento oscilatório do eco do ^{59}Co num intervalo $\tau \leq 20 \mu\text{s}$ [56]. Sendo as distâncias satélite-satélite, muito menores que a largura do espectro de RMN do GdCo_2 , a interação quadrupolar não aparece resolvida no espectro.

Para tempos de moagem acima de 0,5 h, observamos um progressivo alargamento da linha de RMN do ^{59}Co (conferir figura 4-3). Este revela o aumento da largura de distribuição de campos hiperfinos, uma vez que a largura de linha de RMN expressa a inhomogeneidade dos campos aos quais o núcleo está submetido.

O alargamento das linhas de RMN observado nas amostras moídas durante 0,5 h e 1 h não ocorre nas linhas de raios-X. O efeito observado pela RMN pode resultar da desordem química, sem que a rede cristalina sofra deformações.

A desordem química ou topológica leva ao surgimento de sítios não equivalentes na rede. Para o caso dos elementos 3d, que possuem elétrons não emparelhados mais deslocalizados quando comparados às terras-raras, a não equivalência de sítios leva a uma distribuição de magnitudes dos momentos atômicos [23]. Os núcleos desse modo experimentam uma distribuição de contribuições dipolares (B_{dip}'') e das contribuições dos elétrons de condução (B_{ce}'') para o campo hiperfino extra-iônico B'' , e possivelmente, uma distribuição do termo de gradiente de campo elétrico extra-iônico V_{rs}'' [40].

Na figura 4-4 observamos um deslocamento do baricentro da linha de RMN no sentido de frequências mais altas, em função do tempo de moagem, principalmente até 3 h de moagem. Este resultado foi atribuído ao aumento do momento do Co. Uma vez que o campo hiperfino é aproximadamente proporcional ao momento do núcleo em questão (vide cap. 2), este efeito pode ser diretamente identificado no espectro de RMN. O aumento do momento do Co foi verificado por Tao et al. [25] em filmes amorfo de $\text{Gd}_{0,33}\text{Co}_{0,67}$ preparados pela técnica de Deposição por Pulverização Catódica. Através da magnetização reduzida versus temperatura, encontrou-se para o filme $\mu(0)$ igual a $4,2 \pm 0,3 \mu_B$. Considerando μ_{Gd} igual a $7\mu_B$, valor não afetado por efeitos de campo cristalino, extraiu-se: $\mu_{\text{Co}} = 0,5(\mu_{\text{Gd}} - \mu_{\text{GdCo}_2}(0)) = 1,4 \pm 0,2 \mu_B$, mais alto que o correspondente no c- GdCo_2 ($\mu_{\text{Co}} = 1,02 \mu_B$). Isto é explicado em termos da baixa densidade do estado amorfo, que causa uma maior localização do momento 3d [25]. Desta forma, ocorre uma redução da transferência de carga dos vizinhos terras-raras para a banda 3d, ocasionando aumento do momento do Co.

Estudo do sinal de RMN em função da potência de rf

No capítulo 3, através do exemplo do Fe metálico, vimos que a potência de rf ($\propto B_1^2$) necessária para atingir o máximo da curva de intensidade de eco versus $B_1/B_{1\max}$ é dependente do valor do fator de amplificação. Vimos que, quanto maior for o produto $\gamma\eta_{0p}$ (onde η_{0p} é o fator de amplificação no centro da parede) menor será o valor de B_1 necessário para atingir o máximo da curva. Por este motivo, no caso da curva de intensidade do eco versus $B_1/B_{1\max}$ observada para o c-GdCo₂ (figura 4-6), podemos pressupor que o sinal excitado com valores de $B_1/B_{1\max}$ menores que 0,4 apresenta um valor de η_0 maior que no caso do sinal excitado com valores de $B_1/B_{1\max}$ maiores que 0,4.

O comportamento da curva de intensidade do eco versus $B_1/B_{1\max}$ encontrada para o c-GdCo₂ foi descrito dentro de um modelo [47] que trata a amplitude do eco $\varepsilon(B_1)$ como sendo uma combinação do tipo:

$$\varepsilon(B_1) = C_p\varepsilon_p(B_1) + C_d\varepsilon_d(B_1) \quad (4.2)$$

Onde C_p e C_d são as contribuições relativas de paredes e domínios (proporcionais respectivamente ao fator de amplificação η_{0p} no centro da parede e à mesma grandeza num domínio (η_d), e ao volume das paredes e dos domínios que contribui para o sinal). $\varepsilon_p(B_1)$ é fornecido pelo modelo Stearns, para paredes, descrito no capítulo 3, e $\varepsilon_d(B_1)$ é obtido de forma análoga, sendo o sinal de RMN multiplicado por um fator $\eta_d \sin\varphi$, onde φ é o ângulo entre a magnetização num domínio e o campo de r.f. B_1 .

A dependência do eco com B_1 descrita no modelo acima se encontra na figura 4-25, utilizando $\eta_d = 38$ e $\eta_{0p} = 1400$. Desta forma, para $B_1/B_{1\max} \leq 0,4$ atribuímos o sinal à contribuição de paredes e acima desse valor, de domínios.

Verifica-se [47] que uma reprodução mais exata da curva experimental é obtida somando a contribuição de mais uma parede diferente de 180°. Porém, para a discussão de caráter mais qualitativo que segue, o resultado com apenas duas contribuições é bastante razoável.

Os espectros de RMN da amostra cristalina de GdCo₂, medidos com dois valores de potência de rf, um pertencente à primeira região ($\leq 0,4$) e outro pertencente à segunda região ($\geq 0,4$), apresentam diferentes larguras de linha de RMN, como verificamos na figura 4-7. O sinal medido com menor potência de r.f. ($B_1/B_{1\max} = 0,11$), proveniente de paredes, contribui com o surgimento de diferentes componentes do campo dipolar B_{dip} e transferido B_t ao longo da direção local do momento do íon pai [40]. Isto causa uma

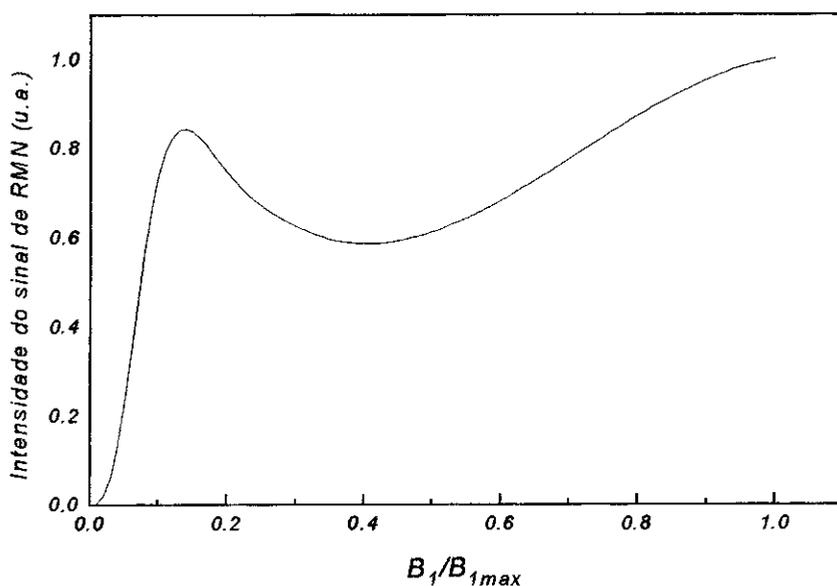


Figura 4-25: Dependência do sinal de RMN com a potência de rf segundo a equação 4.2.

largura de linha de RMN maior que a largura da linha medida com maior potência de rf ($B_1/B_{1max} = 1$), pois neste caso o sinal provém de regiões com campo de anisotropia maior, nas quais o núcleo está submetido a um campo hiperfino mais homogêneo. Estas são características de domínios.

As curvas de amplitude do eco versus potência de r.f. das amostras moídas a partir do $GdCo_2$ mantêm as duas regiões para tempos de moagem menores que 3 h, como observamos na figura 4-8. Isto nos leva a acreditar que continuamos a distinguir sinais vindos de paredes e de domínios. Desta forma, observamos também que há diminuição do volume das paredes de domínio devido à moagem, uma vez que os sinais vindos destas, diminuem bastante após 3 h de moagem, se tornando invisíveis após 5 h de moagem. Com isso, constatamos que após 5 h de moagem não existem mais paredes e os grãos se tornaram monodomínios. Isto decorre da diminuição do tamanho dos grãos, como vimos no capítulo 1. Nos espectros de RMN observamos que as larguras de linhas, para valores diferentes da potências de rf, se igualam em 5 h de moagem (figura 4-10). Isto mostra que não se pode mais distinguir regiões com anisotropias locais diferentes, confirmando a formação de monodomínios.

Fizemos uma estimativa do tamanho crítico do grão, no qual este se torna um mo-

nodomínio, para o caso do GdCo_2 . Supomos um grão na forma de um elipsóide prolato, cujo fator de desmagnetização N_a ao longo do seu eixo maior é dado pela expressão [57]:

$$N_a = \frac{1}{r^2 - 1} \left[\frac{r}{\sqrt{r^2 - 1}} \ln(r + \sqrt{r^2 - 1}) - 1 \right] \quad (4.3)$$

onde $r = a/b$. Utilizamos a equação 1.13 dada no capítulo 1 e substituímos os seguintes valores:

$$\begin{aligned} \mu_0 &= 4\pi \times 10^{-7} \\ M &= \frac{(8 \times 7 \mu_B - 16 \times 1 \mu_B)}{a_0^3} = 967 \times 10^3 \text{ A/m} \text{ para o } \text{GdCo}_2, \quad a_0 = 7,25 \times 10^{-10} \text{ \AA} \text{ e } \mu_B = \\ &9,27401 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1} \end{aligned}$$

Para fazer a estimativa do valor da constante de troca utilizamos a aproximação $J \approx J_{\text{CoCo}} = \frac{3k_B T_c}{zS(S+1)} = 7,36 \times 10^{-22} \text{ J}$ onde z é o número de primeiros vizinhos (para o Co este número é 6), $k_B = 1,380658 \times 10^{-21} \text{ JK}^{-1}$ é a constante de Boltzmann, $T_c \simeq 400 \text{ K}$ é a temperatura de Curie do GdCo_2 , e S é o spin atômico do Co ($S = 1, 5$).

Utilizamos $r = 2$, isto é, $a = 2b$, na expressão 4.3, encontrando $N_a = 0,17$. Finalmente o valor estimado para o tamanho crítico $L = 2b$ foi: $L = 324 \text{ \AA}$. Este valor se encontra entre os valores estimados para os casos de fraca anisotropia, onde $L \simeq 100 - 500 \text{ \AA}$ [57].

A estimativa do tamanho grão fornecida pela fórmula de Scherrer (equação 1.6, vide cap. 1), através do espectro de raios-X da amostra moída durante 5 h, é em torno de 100 \AA . A estimativa foi feita a partir da linha em torno de $48,5^\circ \text{ \AA}$, que acreditamos pertencer a um grão remanescente do composto original. A diferença observada entre os dois valores estimados pode estar ligada ao fato de o alargamento das linhas de raios-X possuir contribuições adicionais àquela devida à redução do tamanho dos grãos, quando a rede sofre tensões [58]. Como a fórmula de Scherrer leva em conta somente o efeito da redução do tamanho do grão, o valor fornecido por esta se trata de um valor mínimo de tamanho que o grão pode apresentar.

Segregação

O espectro de raios-X da amostra de GdCo_2 moída após 5 h mostra que houve segregação dos elementos Gd e Co, constituintes do composto original, ambos sob a forma fcc. Na figura 4-4 podemos notar que há uma saturação no deslocamento do baricentro da linha de RMN do ^{59}Co em 5 h de moagem. Esta mudança de comportamento, com relação à situação inicial (até 3 h de moagem), pode ser devida ao efeito de segregação, observado no espectro de raios-X. No espectro de RMN da amostra moída durante 7 h podemos

observar a presença da linha em torno de $57,8 \pm 0,3$ MHz, que corresponde a um campo hiperfino igual a $B_{hf} = 5,75 \pm 0,03$ T. Esta linha pode pertencer a uma linha de átomos de Co que se encontram como impurezas diluídas dentro da matriz do Gd-fcc. Este valor se encontra muito próximo do valor correspondente ao campo hiperfino do Co, na curva teórica que expressa a tendência dos valores de campo hiperfino em elementos 3d, como impurezas diluídas num meio metálico de Gd. Esta curva foi calculada por A.L. Oliveira et al. [59], a partir de um modelo que se baseia na competição entre a polarização do átomo 3d, devido a uma banda larga sp, e uma estreita d.

b) Gd-Fe

Discutiremos agora os espectros dos (a) $^{155,157}\text{Gd}$ e do (b) ^{57}Fe do sistema Gd-Fe.

(a) $^{155,157}\text{Gd}$

No composto cristalino c-GdFe₂, o Gd ocupa um sítio de simetria cúbica. As contribuições dipolares extra-iônicas ao campo hiperfino são nulas, tanto aquela devida aos átomos de Gd quanto a devida ao Fe. Como o íon Gd³⁺ é um estado “S”, as contribuições intra-iônicas para o campo hiperfino (orbital e dipolar) são também nulas. A interação quadrupolar intra-iônica é desprezível, devido à simetria esférica da camada 4f e a interação quadrupolar extra-iônica também é zero devido à simetria pontual cúbica. Sendo assim, as contribuições para o campo hiperfino no núcleo do Gd podem ser escritas da seguinte forma:

$$B_{hf} = B'_{pc} + B''_{ap} + B''_t \quad (4.4)$$

O primeiro termo é o campo de polarização do caroço, único que contribui para a interação intra-iônica neste caso. Atribui-se a ele o valor do íon livre $B_{pc} = -32,2$ T (o sinal negativo significa que o campo tem sentido contrário ao momento magnético atômico do Gd) [42]. Pode-se estimar o segundo termo (auto-polarização) como da ordem de 10 a 20% do valor do campo hiperfino medido (campo total) [60]. Finalmente, o campo transferido B''_t é dividido em:

$$B''_t = B_t^{Gd} + B_t^{Fe} \quad (4.5)$$

que são os campos hiperfinos transferidos devido à polarização dos elétrons de condução pelos momentos magnéticos atômicos dos vizinhos de Gd e de Fe.

Através da RMN nos sítios dos dois isótopos de Gd no c-GdFe₂, medimos um campo hiperfino (total) de $43,37 \pm 0,02$ T para o Gd. Segundo Freeman e Frankel [61] o sinal deste campo é positivo. Desta forma obtivemos: $B'_{ap} = 6,5$ T (15% do valor do campo total). Pela equação 4.4, $B''_t \approx 69,07$ T. Segundo o trabalho de F. Dintelmann et al. [62] o campo hiperfino transferido devido aos momentos dos 4 primeiros vizinhos de Gd está em torno de $-8,8$ T, estimado através de medidas de RMN no Gd_xY_{1-x}Al₂. Um valor muito próximo deste foi obtido por Vasil'kovskii et al. [63] em medidas de RMN no sistema Gd_xY_{1-x}Fe₂. Portanto, o campo transferido devido aos momentos de Fe fornece uma considerável contribuição positiva ao campo hiperfino no Gd ($B_t^{Fe} \approx 78$ T).

Observamos também linhas satélites nas posições 55,4 e 57,8 MHz em torno da linha central do ¹⁵⁵Gd, e nas posições 73,3 e 74,9 MHz em torno da linha central do ¹⁵⁷Gd. Apesar da estrutura cúbica, estas linhas são atribuídas a um desdobramento quadrupolar. Este efeito foi verificado no espectro de RMN do Gd no composto GdAl₂, que possui também estrutura C15 [64]. A explicação deste fato leva em conta efeitos relativísticos na camada 4f do íon Gd³⁺ que mostram a não esfericidade da camada 4f, mesmo no íon livre, efeitos pequenos de magnetostricção devido à deformação da rede a baixas temperaturas e à indução de um gradiente de campo elétrico devido a elétrons de condução não "s" no sítio do Gd [64].

O valor do desdobramento quadrupolar (satélite a satélite) encontrado foi $\Delta\nu_Q \approx 2$ MHz. Pode-se fazer uma estimativa de V_{zz} utilizando um programa que calcula as linhas de RMN a partir da Hamiltoniana hiperfina. Para este valor de $\Delta\nu_Q$ o método perturbativo é aplicável (vide capítulo 2). O resultado do cálculo está na fig. 4-26. Para o caso dos dois isótopos do Gd, o spin nuclear é $I = 3/2$. Os momentos de quadrupolo elétricos nucleares utilizados para o cálculo foram $Q^{155} = 1,59 \times 10^{-24} \text{cm}^2$ e $Q^{157} = 1,69 \times 10^{-24} \text{cm}^2$ [6]. O cálculo foi feito para o caso mais simples onde $\eta = \theta = \phi = 0$, onde η , θ e ϕ foram definidos no capítulo 2. O valor encontrado para o gradiente de campo elétrico foi $V_{zz} = 0,55 \times 10^{20} \text{V/m}^2$. As probabilidades das transições entre os níveis $+3/2 \rightarrow +1/2$, $+1/2 \rightarrow -1/2$ e $-1/2 \rightarrow -3/2$ estão representadas pelo gráfico de barras da figura 4-26 e são proporcionais às áreas das linhas de RMN correspondentes.

As linhas de RMN das amostras de GdFe₂ moídas durante 0,25 h e 0,5 h praticamente não se alteraram com relação à amostra cristalina. Concluimos, juntamente com os espectros de raios-X, que não houve introdução de desordem química ou estrutural nestas

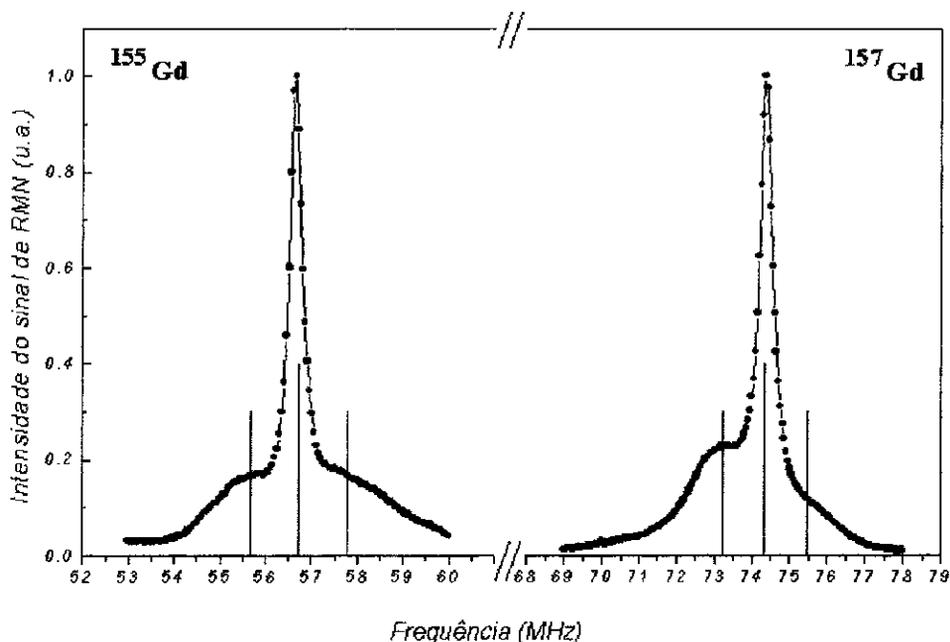


Figura 4-26: Gráfico de barras correspondente ao cálculo das linhas de RMN (explicado no texto) dos isótopos $^{155,157}\text{Gd}$ no composto cristalino GdFe_2 .

amostras.

Após 1 h de moagem as linhas na posição daquelas do composto original sofrem um alargamento de $0,80 \pm 0,08$ T. A não equivalência de sítios leva a uma distribuição de magnitudes de momentos muito estreita nas terras-raras, devido à blindagem da camada 4f de suas vizinhanças (vide cap. 1). Desta forma, o campo dipolar contribuirá muito pouco para o alargamento da linha do Gd. Atribuímos o alargamento à distribuição de campos transferidos devida à distribuição de magnitudes de momentos dos átomos de Fe e à distribuição de gradientes de campo elétrico que ocorre devido à quebra de simetria cúbica.

Estudo do sinal de RMN em função da potência de rf

A dependência observada experimentalmente da intensidade do eco com a potência, na amostra c- GdFe_2 , pode ser reproduzida pelo modelo proposto para paredes de 180° , apresentado no capítulo 3, utilizando $\eta_{op} = 2500$ (vide figura 4-27). Isso nos leva a acreditar que o sinal de RMN do Gd, nas amostras cristalinas e moídas durante 0,25 h e 0,5 h é proveniente de paredes de domínio.

Utilizando o modelo acima para a curva de intensidade do eco versus potência, para

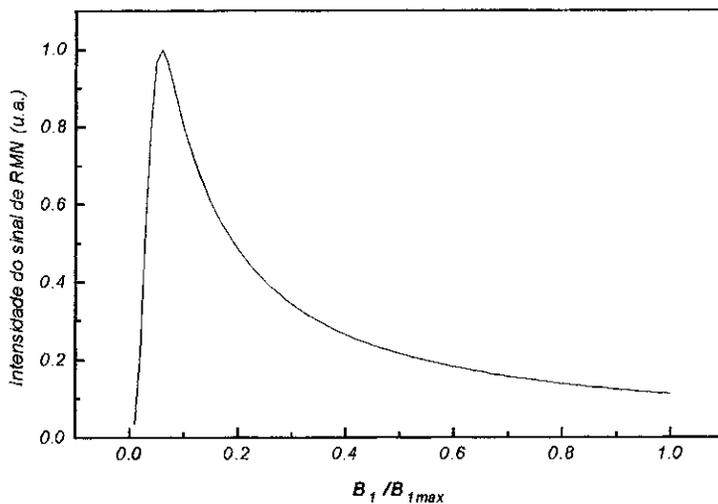


Figura 4-27: Dependência do sinal de RMN com a potência de rf segundo o modelo de M. B. Stearns, para paredes de domínio, descrito no capítulo 3.

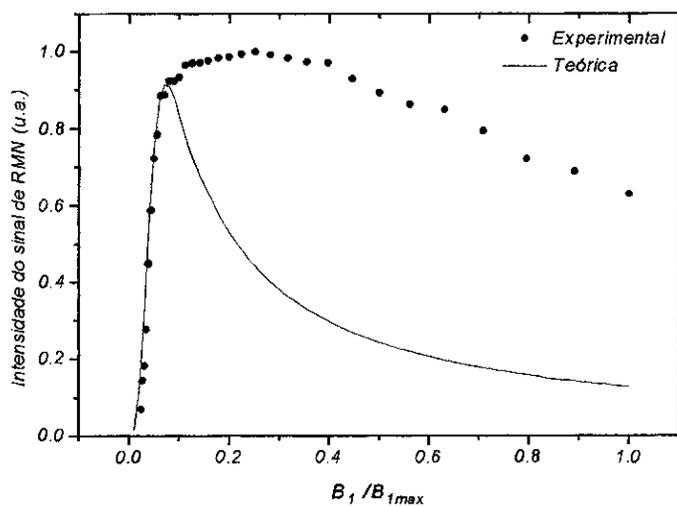


Figura 4-28: Comparação entre a curva de dependência da intensidade do sinal de RMN versus potência de r.f. na amostra de $GdFe_2$ moída durante 1 h, e aquela segundo o modelo proposto por M. B. Stearns, para paredes.

a amostra moída durante 1 h, na região de frequência $\nu_0 = 56,5$ MHz, verificamos que o mesmo não reproduz a curva experimental (fig 4-28). Interpretamos este comportamento como resultado do surgimento da contribuição de diferentes tipos de paredes para a curva experimental, o que implica na presença de diferentes fatores de amplificação, que decorre da formação de outras direções de magnetização. No espectro de RMN isto é detectado através da variação das larguras das linhas em torno de 56,5 MHz e 74,3 MHz ($\sim 43,4$ T), conforme a potência de r.f. aplicada na amostra moída durante 1 h.

As figuras 4-21 e 4-22 mostram que, conforme o tempo de moagem aumenta, os espectros tendem a apresentar larguras de linha iguais, como foi verificado também no sistema Gd-Co (figura 4-10). Novamente este resultado provém da de se igualarem as anisotropias locais das diferentes regiões das amostras, com o aumento do tempo de moagem, devido à transformação dos grãos em monodomínios.

Os espectros de $^{155,157}\text{Gd}$ medidos com atenuação da potência de rf igual a 0 dB ($B_1/B_{1\text{max}} = 1$), são melhor ajustados com uma terceira linha nas posições 54,9(1) MHz e 72,9(2) MHz, ou seja 42,3 T (ver tab. 4.11 e 4.12). Segundo Zinn [46], as posições das linhas de domínios e paredes podem diferir por causa do fator de demagnetização ser $N = 0$ na parede de Bloch. Tentamos fazer uma estimativa desta diferença pela expressão do campo efetivo medido:

$$|B_{ef}| = \left| B_{hf} - \mu_0 N \cdot M + \frac{\mu_0 M}{3} \right| \quad (4.6)$$

onde $-\mu_0 N \cdot M$ é o campo de desmagnetização e o último termo é o campo na superfície da esfera de Lorentz. Para os núcleos no domínio, $N = \frac{1}{3}$. Logo, a diferença entre as posições das linhas de domínios e paredes é da ordem de $\frac{\mu_0 M}{3}$. Como na célula unitária da fase de Laves existem 8 átomos de Gd e 16 de Fe, para o GdFe_2 temos que:

$$\mu_{\text{GdFe}_2} = 8 \cdot \mu_{\text{Gd}} - 16 \cdot \mu_{\text{Fe}} = (56 - 16 \times 1,6) \mu_B = 30,4 \mu_B$$

(supondo que $\mu_{\text{Gd}} = 7 \mu_B$ por átomo de Gd). Sendo $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ e $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$.

$$\frac{\mu_0 M}{3} = \frac{4\pi \times 10^{-7}}{3} \cdot \frac{\mu_{\text{GdFe}_2}}{V} = \frac{4\pi \times 10^{-7} \times 30,4 \times 9,27 \times 10^{-24}}{3 \times (7,39 \times 10^{-10})^3} \simeq 0,29 \text{ T}$$

onde V é o volume da célula unitária. Este valor corresponde em frequência a 0,4 MHz para o ^{155}Gd e 0,5 MHz para o ^{157}Gd . O valor experimental da diferença na posição da

linha foi: 1,3(2) MHz para o ^{155}Gd e 1,0(3) MHz para o ^{157}Gd . Como B_{hf} neste caso é positivo, B_{ef} é menor nos domínios do que nas paredes, como observamos. Como os valores experimentais e calculados apresentam uma diferença, estes resultados não são muito conclusivos.

Os defeitos na rede podem causar o aprisionamento das paredes de domínio. Este efeito faz com que ocorra um deslocamento no máximo da curva de intensidade do eco versus potência de r.f. para a direção de maiores potências. Por isso, os espectros da amostra moída durante 7 h foram feitos somente sob a condição de excitação $B_1/B_{1\text{max}} = 1$. Devido à alta dispersão, esses espectros foram ajustados com apenas uma lorentziana correspondendo a $B_{hf} \simeq 41$ T. A linha em torno de 62 MHz é atribuída a um aumento do sinal de RMN devido a um pico na resposta da bobina utilizada para medir a região entre 50 - 64 MHz, como mostrada na fig.4-29.

Segregação

Com vimos nos espectros de raios-X, a segregação dos elementos que compunham o composto inicial GdFe_2 também ocorreu neste sistema, após 1 h de moagem. Este efeito foi observado nos espectros de RMN de $^{155,157}\text{Gd}$ através do aparecimento das linhas correspondentes a $B_{hf} = 41,8 \pm 0,2$ T após 1 h de moagem. Identificamos estas linhas com a fase de Gd-fcc que se ajusta aos dados de raios-X. Existem poucos trabalhos sobre medidas do B_{hf} no Gd metálico (hcp). O mais recente [62] fornece, através de medidas de RMN, duas linhas bem largas ($\Delta\nu \approx 6$ MHz) correspondentes a $B_{hf} = -37 \pm 2$ T, menor que o valor encontrado acima para o Gd fcc. A princípio, poderíamos esperar que não houvesse uma grande diferença entre os campos hiperfinos nas duas fases de Gd. Tomando como exemplo os valores do B_{hf} no Co sob as formas hcp e fcc (22,4 T e 21,6 T, respectivamente), esta diferença é principalmente devida às diferenças dos campos de polarização do caroço B'_{pc} nas duas estruturas [65]. No caso do Co, B'_{pc} é dominante devido ao parcial cancelamento entre os campos orbital B'_{or} e transferido B'_t [65]. Porém, no caso do Gd, o campo intra-iônico pode ser considerado, em boa aproximação, igual nas duas estruturas uma vez que, se tratando de uma terra-rara, o campo intra-iônico desta não sofre grandes alterações quando imerso em meios diferentes (vide capítulo 2). Também, uma vez que o número de primeiros vizinhos é igual e suas distâncias são praticamente idênticas nas estruturas fcc e hcp, podemos esperar campos transferidos com valores bem próximos nos dois casos. A diferença observada acima, entre o campo medido na estrutura fcc e o

campo na estrutura hcp, fornecido pelo trabalho de Dintelmann citado acima, pode ser devida à presença de átomos de Fe na matriz fcc.

A possibilidade de as novas linhas em torno de 41,8 T pertencerem a algum tipo de óxido foi afastada, uma vez que a ressonância do Gd em óxidos se encontra em campos muito baixos (~ 6 T no GdFeO_3), e o óxido de Gd é paramagnético [66]. Desta forma as linhas de óxido não se superporiam aos espectros medidos.

Após 3 horas de moagem, diferentemente do que ocorre no espectro de raios-X desta amostra, verificamos ainda a presença das duas fases nos espectros dos $^{155,157}\text{Gd}$, mais superpostas do que em 1 h devido ao alargamento das linhas. Após 7 h, há uma distribuição grande, provavelmente devida à distribuição de gradientes de campo elétrico, mas a posição da lorentziana única com a qual os pontos melhor se ajustam se encontra em $B_{hf} = 41,4 \pm 0,3$ T. Isto indica que a contribuição da fase correspondente ao composto original se encontra bastante reduzida.

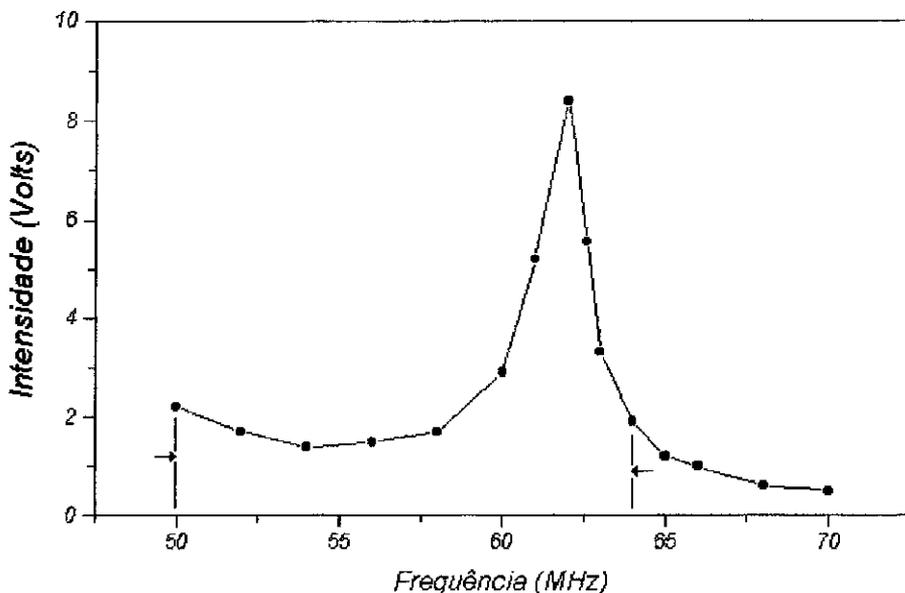


Figura 4-29: Resposta da bobina utilizada para medir o sinal do isótopo ^{155}Gd . A região utilizada está indicada entre as setas.

(b) ^{57}Fe

O sítio do Fe, assim como o Co no $c\text{-GdCo}_2$, apresenta simetria pontual trigonal no $c\text{-GdFe}_2$. O ^{57}Fe possui spin nuclear $I=1/2$, portanto não há interação quadrupolar.

No espectro de RMN do ^{57}Fe no composto cristalino GdFe_2 encontramos três linhas que atribuímos a diferentes valores do campo dipolar extra-iônico, sentido por núcleos situados em posições magneticamente inequivalentes, segundo uma determinada direção de magnetização no cristal.

No trabalho de Genin et. al.[67], a contribuição do campo dipolar é expressa como uma perturbação sobre o campo hiperfino:

$$B = B_{hf} + \delta B \quad (4.7)$$

onde B é a magnitude do campo medido. δB é a projeção do campo dipolar sobre o campo hiperfino. Supondo que os momentos magnéticos atômicos são colineares a B_{hf} , a projeção $\delta B_i = B_{dip} \cdot \frac{\mu_j}{|\mu_j|}$ é proporcional a $3\cos^2\theta - 1 = 2f_i(\theta)$, onde θ é o ângulo entre o eixo principal (trigonal) de simetria, e μ_j . Escrevendo $f(\theta)$, em coordenadas esféricas, em função dos ângulos φ e ψ que a magnetização faz com os eixos cristalinos para os quatro sítios (1, 2, 3, 4) do Fe nas pontas do tetraedro, podemos estimar o número de linhas que aparecerão no espectro e as intensidades relativas (tab. 4.16). O gráfico de $f(\theta)$ versus ψ para o caso em que a magnetização se encontra no plano $(1\bar{1}0)$ está sintetizado na fig. 4-30. O número de linhas de RMN dependerá do número de valores de $f(\theta)$ para um dado ψ .

Tabela 4.16: Contribuição dipolar ao espectro de RMN conforme sua dependência angular.

Direção de M	φ	ψ	Sítios de Fe	Intensidade
[uvw] $u = \sin \psi \cos \varphi$ $v = \sin \psi \sin \varphi$ $w = \cos \psi$	φ	ψ	1 2 3 4	1 1 1 1
[u \bar{u} w]	45°	ψ	1 2 3+4	1 1 2
[uv0]	φ	90°	1+2 3+4	2 2
[001]	—	0°	1+2+3+4	4
[110]	45°	90°	1+2 3+4	2 2
[111]	45°	$54^\circ 44'$	1 2+3+4	1 3

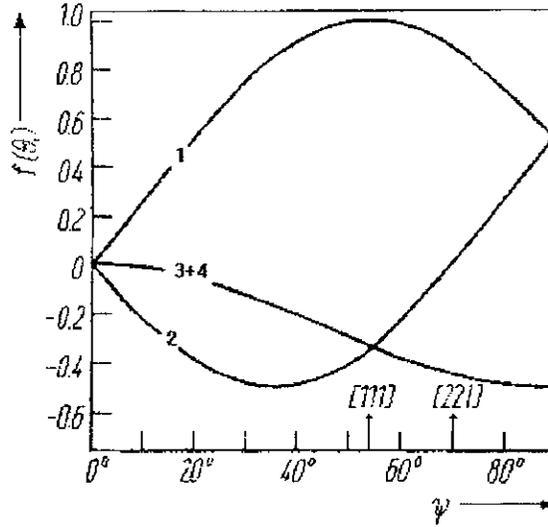


Figura 4-30: Dependência angular $f(\theta)$ da contribuição dipolar para o caso em que a magnetização se encontra no plano $(1\bar{1}0)$, em função do ângulo ψ entre as direções $[001]$ e $[uvw]$.

As três linhas que aparecem no espectro do ^{57}Fe são assim atribuídas ao fato da direção de fácil magnetização no GdFe_2 estar no plano $(1\bar{1}0)$, fazendo um ângulo ψ com a direção $[001]$. Elas aparecem nas posições denominadas $\delta B_1, \delta B_2$ e δB_3 . O valor experimental determinado para $(\delta B_3 - \delta B_2) / (\delta B_2 - \delta B_1) = 1,08(6)$ pode ser comparado com o valor calculado utilizando a expressão analítica de $f(\theta)$. Para o caso de $\varphi = 45^\circ$ (magnetização no plano $(1\bar{1}0)$), a expressão de $f(\theta)$ se encontra na tabela 4.17. O cálculo fornece $(f_3(\theta) - f_2(\theta)) / (f_2(\theta) - f_1(\theta)) = 1,08929$ para $\psi = 76^\circ$. Este valor difere um pouco daquele encontrado por Genin et al. ($\psi = 61^\circ$ para $T = 4.4$ K) em medidas de espectroscopia Mössbauer com ^{57}Fe . Segundo alguns autores, a direção de fácil magnetização no GdFe_2 é muito sensível à presença de impurezas de outras terras-raras na amostra [67], e esta pode ser uma explicação para a diferença observada. O valor de B_{hf} do ^{57}Fe em GdFe_2 pode ser obtido através da relação entre δB e $f(\theta)$ que é igual a: $\delta B = -2A f(\theta)$. A é obtido do somatório das contribuições dipolares tanto dos átomos de Fe quanto de Gd, e é igual a [67]:

$$A = \frac{1}{a_o} (40,8\mu_{\text{Fe}} + 19,5\mu_{\text{Gd}}) \quad (4.8)$$

onde a_o é o parâmetro de rede do GdFe_2 . Calculando, por exemplo o valor de δB_1 através de $f_1(\theta)$ (para $\psi = 76^\circ$), obtemos através da equação 4.7, o valor de $B_{hf} = 25,0 \pm 0,7$ T,

que obviamente é o mesmo quando procedemos igualmente para δB_2 e δB_3 .

Tabela 4.17: Expressão analítica para $f_i(\theta)$ no caso da magnetização no plano ($1\bar{1}0$).

Sítio de Fe	$f_i(\theta)$
1	$\frac{1}{2}(\sqrt{2}\text{sen}2\psi + \text{sen}^2\psi)$
2	$\frac{1}{2}(-\sqrt{2}\text{sen}2\psi + \text{sen}^2\psi)$
3+4	$-\frac{1}{2}\text{sen}^2\psi$

Pelos espectros das amostras moídas durante os primeiros 30 minutos confirmamos a inexistência de qualquer tipo de desordem na rede, a julgar pela constância dos espectros de ^{57}Fe .

Após 1 h de moagem o sinal de RMN fica muito reduzido e por isso, o espectro apresenta uma grande dispersão. A queda da intensidade do sinal com a moagem foi bastante crítica no caso deste nuclídeo, uma vez que o ^{57}Fe possui abundância isotópica somente de 2,2%, muito menor que a dos dois isótopos de Gd ($\sim 15\%$). Este fato pode também ser um indicativo de que, após a segregação (que ocorre em 1 h de moagem), permanece somente uma pequena quantidade da fase original na amostra (o que está de acordo com o espectro de raios-X). Além disso, como foi mencionado no capítulo 1, o metal de transição fica sujeito à uma distribuição de magnitudes de momentos magnéticos, quando exposto a vizinhanças com diferentes distâncias, o que contribui para um alargamento da linha maior que no caso da terra-rara.

O aumento do sinal em torno de 37 MHz é atribuído à resposta da bobina utilizada para realizar as medidas de 28 MHz a 37 MHz, como mostra a figura 4-31. O aumento do sinal à esquerda dos espectros é possivelmente devido à linha “fantasma” do sinal do ^{157}Gd em torno de 74 MHz. Este efeito ocorre devido a harmônicos na transformada de Fourier dos pulsos de rf, múltiplos da frequência principal (em geral 2 e 3) [50].

Segregação

Em decorrência do efeito da segregação, medimos uma linha do ^{57}Fe na região de ressonância do Fe metálico ($\sim 46,6$ MHz) no espectro de RMN da amostra moída durante 1 h.

Devido à sensibilidade dos métodos ressonantes, a técnica de RMN foi capaz de detectar um sinal próximo a 46,3 MHz também nas amostras cristalina e moída durante 0.5 h, embora a presença do Fe metálico nestas amostras não esteja aparente nos espectros

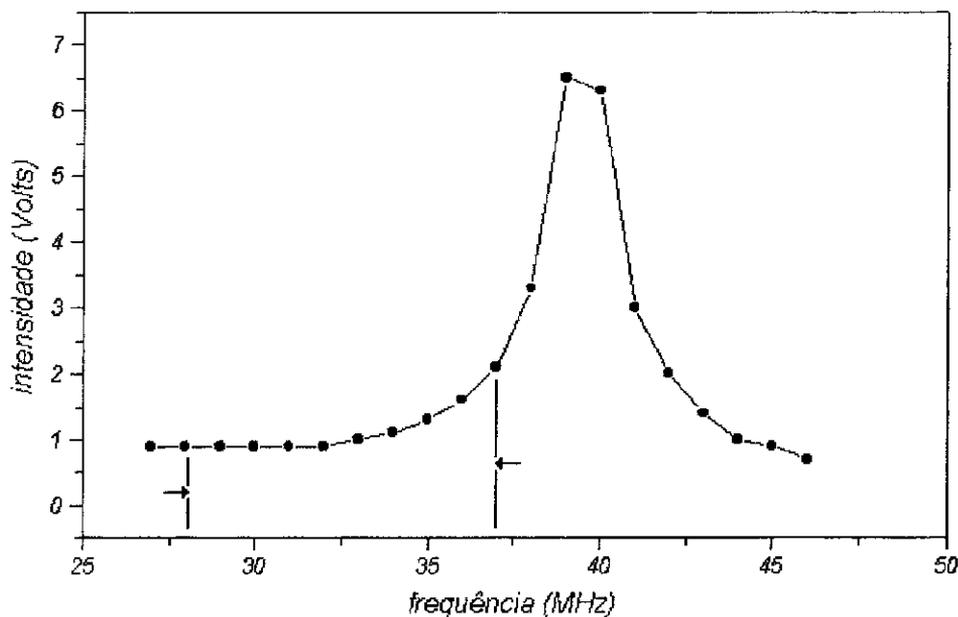


Figura 4-31: Resposta da bobina utilizada para medir o sinal do ^{57}Fe no sistema Gd-Fe. A região entre as setas foi a utilizada para medir na região de ressonância do ^{57}Fe no composto GdFe_2 .

h, embora a presença do Fe metálico nestas amostras não esteja aparente nos espectros de raios-X. Estes espectros apresentam diferenças, como posição e largura, com relação ao espectro de RMN típico do Fe metálico medido numa amostra cristalina pura deste elemento (figura 4-33). Estas diferenças podem estar ligadas ao fato de a quantidade de Fe, nestas amostras, ser muito pequena, dificultando uma distinção entre sinal e linha de base.

Após 1 h de moagem, a frequência de ressonância do espectro fica mais próxima (46,7 MHz, o que corresponde a um campo hiperfino de 33,9 T) à do Fe metálico, apresentando uma largura de linha quase 5 vezes maior ($\Delta\nu_{1h} = 0,19(2)$ e $\Delta\nu_{c-Fe} = 0,038(1)$, que é a largura do espectro do Fe metálico cristalino) e uma assimetria. O espectro fica melhor ajustado com uma segunda linha em torno de 47 MHz. A assimetria se mantém para tempos de moagem maiores. Estes resultados se encontram na figura 4-32. Os espectros estão normalizados à intensidade da linha do Gd que se mantém em torno de 56,5 MHz para diferentes tempos de moagem. Desta forma, podemos observar o aumento do sinal do Fe segregado em relação ao sinal (do Gd) proveniente da fase de GdFe_2 que diminui com o tempo de moagem.

A questão da assimetria das linhas pode ser interpretada sob dois aspectos: aumento

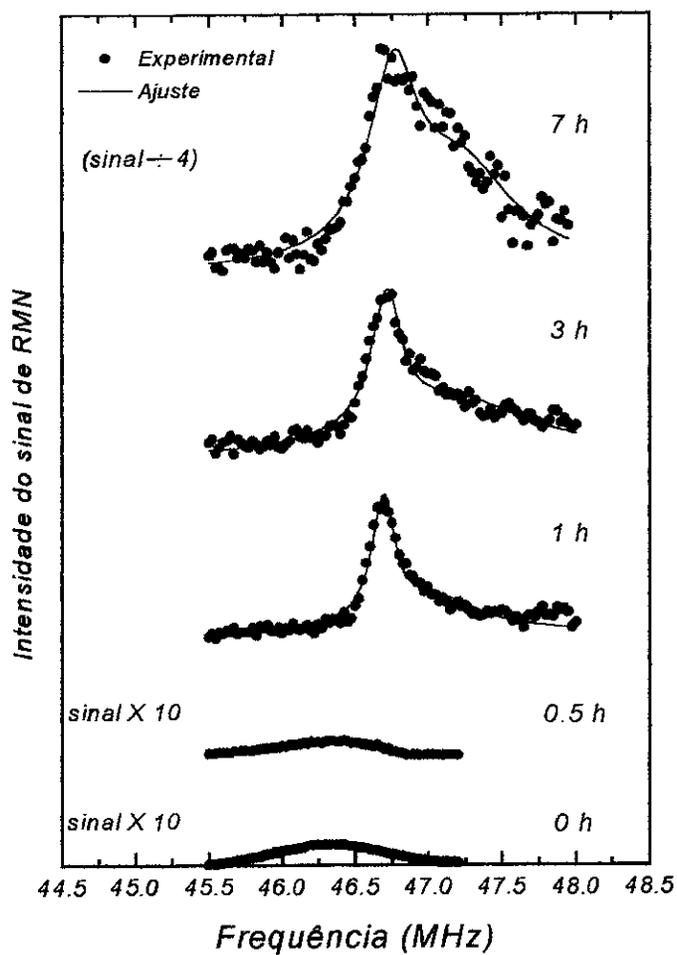


Figura 4-32: Espectros de RMN do ^{57}Fe na região de ressonância do Fe metálico para diferentes tempos de moagem. Os espectros correspondentes às amostras cristalina e moída durante 0,5 h estão com suas intensidades multiplicadas por 10 para uma melhor visualização. A intensidade da linha da amostra moída durante 7 h foi dividida por um fator 4, como indicado no gráfico. Os espectros estão normalizados pela intensidade do sinal de Gd em torno de 56 MHz (não mostrado).

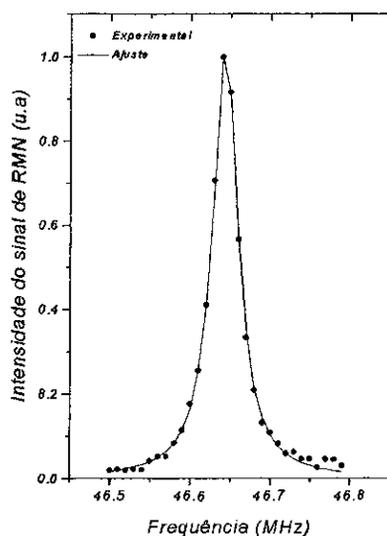


Figura 4-33: Espectro de RMN típico do Fe metálico a 4,2 K. Os parâmetros posição e largura de linha ajustados são $\nu = 46,64(3)$ MHz e $\Delta\nu = 0,038(1)$ MHz.

do campo hiperfino no Fe amorfo em relação ao campo no Fe bcc e aumento no campo hiperfino devido à formação de outra fase (fcc) de Fe. A primeira interpretação é compatível com o trabalho de Litterst et al. [68] onde são feitas medidas de campo hiperfino em amostras de Fe amorfo produzidas com algumas impurezas para a obtenção de maior estabilidade. Nas amostras preparadas com 2-5% de impurezas de oxigênio, foi medido um $B_{hf} = -35,5$ T. Naquelas preparadas com impurezas de argônio ultra-puro foi medido um $B_{hf} = -34,7$ T. Nota-se claramente um aumento do campo hiperfino com relação aquele medido no Fe bcc ($B_{hf} = -33,8$ T). Os autores correlacionam este aumento com a mudança na polarização dos elétrons de condução. Outros atribuem este efeito à maior localização dos elétrons 3d no Fe amorfo.

A segunda interpretação pode ser sustentada pelo artigo de T. Kemeny [69], onde é mostrada a dependência do campo hiperfino e momento magnético de várias estruturas cristalinas de Fe (hcp, fcc e bcc). O autor encontra para uma estrutura fcc de Fe (extrapolado a partir de ligas fcc: Fe-Pt, Fe-Pd e Fe-Ni), um valor de campo hiperfino próximo, porém, superior ao do Fe bcc. Neste último trabalho também é discutido o aumento do campo hiperfino no Fe amorfo em relação ao cristalino.

Por causa da dispersão observada no espectro do ^{57}Fe na região de 28 - 37 MHz, em 1

h de moagem, não podemos afirmar sobre possíveis modificações nas linhas, desta região, devido à segregação. Porém, nos reportando aos espectros de Mössbauer feitos neste sistema, verificamos que, além das linhas do Fe metálico que aparecem a partir de 1 h de moagem, existe uma distribuição de campos com área de absorção muito menor que a do Fe metálico, em torno de 5 T [53]. Novamente mencionando o trabalho de A. L. Oliveira et al. [59], este valor de campo hiperfino se encontra muito próximo ao mesmo correspondente ao Fe, na curva teórica de tendências de valores de campos hiperfinos em impurezas diluídas de elementos 3d, num meio metálico de Gd.

Observações Gerais

Os espectros de raios-X de ambos sistemas, para tempos de moagem acima daquele em que ocorre a segregação, apresentam o padrão de difração de uma estrutura fcc de Gd. No sistema Gd-Fe, as linhas do Gd correspondentes à esta nova fase foram verificadas pela técnica de RMN. No sistema Gd-Co, não podemos afirmar quanto a presença das linhas de Gd pertencentes à nova fase, devido à dispersão dos pontos no espectro, na região em que a mesma ocorre do sistema Gd-Fe. Como a segregação, no Gd-Co, ocorre em tempos de moagem superiores àqueles do caso do Gd-Fe, os defeitos introduzidos pela moagem podem estar afetando bastante a intensidade da linha do Gd. Procuramos este sinal também numa faixa entre 30 - 50 MHz, para verificar um possível deslocamento da linha devido à presença de impurezas do Co, mas não encontramos nada conclusivo.

O sinal do Gd pertencente ao composto $GdCo_2$ também não foi medido. Este sinal supostamente se encontra em frequências abaixo de 10 MHz [70], que é uma região onde o espectrômetro apresenta eficiência reduzida.

No sistema Gd-Co não medimos pela técnica de RMN a linha correspondente ao Co fcc, que verificamos no espectro de raios-X após a segregação, pois esta se encontraria em torno de 216 MHz [65], fora da atual região de trabalho do espectrômetro.

As linhas dos compostos iniciais não aparecem mais nos espectros de raios-X, para tempos de moagem acima dos quais a segregação ocorre, ao passo que estas estão presentes nos espectros de RMN. Isto mostra que a moagem mantém regiões cuja vizinhança local se aproxima do composto inicial cristalino, e embora existam em pouca quantidade, pelo fato de apresentarem menos defeitos são privilegiadas pela técnica de RMN.

Quanto à queda da intensidade do sinal de RMN com o aumento do tempo de moagem, além de alguns motivos que foram apresentados durante este capítulo, e que serão sin-

do grão, conforme o tempo de moagem aumenta. Como mencionado no capítulo 1, a superfície do grão, que é uma região mais defeituosa, torna-se mais importante, contendo uma proporção maior de átomos à medida que o tamanho dos grãos se reduz com a moagem.

Capítulo 5

Conclusões

Utilizamos a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) pulsada para estudar as modificações hiperfinas e estruturais, em função do tempo de moagem, dos compostos intermetálicos cristalinos GdCo_2 e GdFe_2 . No estudo, a análise dos difratograma de raios-X das amostras foi também empregada. A moagem introduz instabilidades elásticas na rede cristalina, o que induz às fraturas dos cristalitos e desordem. A técnica de difração de raios-X acompanhou as modificações na rede desde o estado estruturalmente ordenado até o desordenado. As modificações foram verificadas através do alargamento das linhas de raios-X e redução do número de picos. O estado desordenado é caracterizado nos espectros de raios-X por um número menor de picos, muito alargados, o que indica que o tamanho dos grãos se encontra bastante reduzido. Isto é observado nos espectros de 100 h de moagem de ambos sistemas. Estes espectros apresentam dois picos: o primeiro corresponde a cristalitos de Gd fcc, com tamanho em torno de $L \sim 38 \text{ \AA}$. O segundo corresponde a Fe bcc ($L \sim 58 \text{ \AA}$) para o sistema Gd-Fe e a Co fcc ($L \sim 69 \text{ \AA}$) para o sistema Gd-Co.

Os espectros de raios-X mostraram que houve também um efeito de segregação dos elementos que formavam os compostos iniciais, após tempos de moagem distintos para os dois sistemas. No caso do Gd-Fe isto ocorreu após 1 h de moagem, enquanto que no Gd-Co, após 5 h de moagem. Após a segregação, as novas linhas foram identificadas como sendo pertencentes ao Fe bcc no caso do sistema Gd-Fe, e ao Co fcc no caso do Gd-Co, e com uma estrutura de Gd fcc comum a ambos sistemas. Esta última foi identificada por simulação, através de um programa que faz indexação das linhas de raios-X [53].

A técnica de RMN-pulsada, entre outras possibilidades, proporciona o estudo das distribuições de momentos magnéticos locais. A ressonância foi feita nos núcleos de ^{59}Co

no sistema Gd-Co, e ^{57}Fe e $^{155,157}\text{Gd}$ no sistema Gd-Fe, a 4,2 K.

No c-GdFe₂ há controvérsia com relação à direção de fácil magnetização [67]. Neste trabalho encontramos uma magnetização no plano (1 $\bar{1}$ 0), fazendo um ângulo de 76° com a direção [001]. Isto foi verificado a partir das três linhas de RMN que aparecem no espectro do ^{57}Fe . Este resultado se aproxima bastante daquele encontrado por Genin et al. [67] em medidas de espectroscopia Mössbauer. As três linhas de RMN correspondem a um mesmo campo hiperfino igual a $25,0 \pm 0,7$ T.

Nos espectros dos núcleos $^{155,157}\text{Gd}$ no c-GdFe₂, medimos linhas satélites correspondentes à interação quadrupolar no núcleo do Gd, que apresenta spin nuclear 3/2. O valor estimado do gradiente de campo elétrico V_{zz} foi $0,55 \times 10^{20}$ V/m², através de um programa que calcula as linhas de RMN a partir da Hamiltoniana hiperfina. Este valor encontrado é tal que a interação quadrupolar se trata de uma perturbação nos níveis “Zeeman” nucleares.

A RMN detectou, no caso do sistema Gd-Co, um alargamento da linha de RMN do ^{59}Co a partir de 30 minutos de moagem, ao passo que as linhas de raios-X, neste sistema, não se modificaram até 1 h de moagem. Isto mostra como a desordem química pode ser detectada pela técnica de RMN. No caso do sistema Gd-Fe, tanto os espectros de raios-X como os de RMN de $^{155,157}\text{Gd}$ e ^{57}Fe concordam sobre a não introdução de desordem química ou topológica nas amostras moídas até 30 minutos, a julgar pela não modificação das respectivas linhas.

O efeito de segregação foi identificado nos espectros de RMN de ambos sistemas. No caso do Gd-Fe, os espectros de $^{155,157}\text{Gd}$ apresentam uma nova linha, em frequências mais baixas que a linha do composto original, a partir de 1 h de moagem. O espectro de ^{57}Fe apresenta uma linha na frequência de ressonância do Fe metálico a partir de 1 h de moagem. No caso do Gd-Co, a segregação é verificada no espectro do ^{59}Co através do surgimento de uma linha em torno de 5,7 T após 7 h de moagem. A linha do Co metálico puro não foi medida, pois esta se encontra numa frequência além (> 200 MHz) da faixa atual de trabalho do espectrômetro.

Embora os espectros de raios-X, de ambos sistemas, apresentem uma concordância sobre a formação de uma estrutura de Gd fcc após a segregação, os espectros de RMN mostram que existem átomos de Co, no caso do sistema Gd-Co, e de Fe, no caso do Gd-Fe, imersos nesta estrutura. Esta afirmação se fundamenta em três pontos: 1) surgimento da linha de ^{59}Co correspondente a um valor de campo hiperfino $B_{hf} = 5,75 \pm 0,03$ T ($\nu = 57,8 \pm 0,3$ MHz) no espectro da amostra moída após 7 h a partir do GdCo₂. Este

campo é compatível com aquele calculado para uma impureza diluída de Co numa matriz de Gd metálico [59]; 2) diferença entre o campo hiperfino medido no Gd ($B_{hf} = 41,8 \pm 0,2$ T, correspondente às frequências $\nu = 54,2 \pm 0,2$ MHz no ^{155}Gd , e $\nu = 72,1 \pm 0,2$ MHz no ^{157}Gd), pertencente às novas linhas que surgem após 1 h de moagem, e o campo hiperfino ($B_{hf} = 37 \pm 2$ T, correspondente a $\nu = 48 \pm 2$ MHz no ^{155}Gd , e $\nu = 63 \pm 2$ MHz no ^{157}Gd) do Gd metálico puro (na forma hcp); 3) nos reportando aos espectros de Mössbauer, feitos por A. Biondo e colaboradores, no sistema Gd-Fe [53], observa-se um sinal do ^{57}Fe em torno de 5 T, com área de absorção muito menor que a correspondente ao Fe metálico nas amostras com tempos de moagem superiores a 1 h. Este valor de campo se aproxima bastante daquele calculado para o caso de uma impureza de Fe numa matriz de Gd [59].

A intensidade das linhas dos espectros de RMN diminui com o tempo de moagem, e são necessárias várias horas de medida para obtermos melhor estatística, conforme o tempo de moagem aumenta. Por isso, esta técnica não pôde acompanhar todas as amostras. O sinal do ^{59}Co pôde ser acompanhado nas amostras com tempo maior de moagem (10 h), em relação aos outros núcleos sonda. Um dos motivos está certamente ligado ao fato de o ^{59}Co possuir 100% de abundância isotópica na Natureza. Os fatores que contribuem para a diminuição do sinal de RMN, além da distribuição de campos hiperfinos e de gradientes de campos elétricos, são a prisão de paredes devido à introdução de defeitos, diminuição do volume das paredes de domínios e maior contribuição de sinais provenientes da superfície dos grãos.

Os espectros de RMN apresentam linhas na posição daquelas nos compostos originais, mesmo após a segregação, o que não ocorre nos espectros de raios-X. Isto mostra que regiões com vizinhanças atômicas semelhantes à original, permanecem estáveis com a moagem, e mesmo existindo em pequenas quantidades, são privilegiadas pela técnica de RMN, provavelmente por serem regiões com menos defeitos.

No caso do sistema Gd-Fe, as linhas de RMN de Gd, que permanecem, após a segregação, em torno das posições das linhas da amostra cristalina, sofrem menos alterações com a moagem que as mesmas de ^{57}Fe . As linhas do ^{57}Fe são alteradas a ponto de não serem mais nítidas no espectro com 1 h de moagem. Uma das razões para esta diferença está ligada às diferentes abundâncias isotópicas dos isótopos ^{57}Fe e $^{155,157}\text{Gd}$ (2,2% e $\sim 15\%$ respectivamente), o que leva à intensidade do sinal do ^{57}Fe ser bem menor que as dos dois isótopos do Gd. Por outro lado, isto também está de acordo com o trabalho de J.M.D. Coey [23], onde é mostrado que a distribuição de campos hiperfinos característica dos amorfos é bem mais estreita nas terras-raras do que nos metais de transição.

A blindagem da camada 4f, nas terras-raras, proporciona uma variação local nas magnitudes dos momentos magnéticos destes elementos muito pequena, ao passo que o oposto ocorre com os elementos 3d.

O alargamento das linhas do Gd com o tempo de moagem é principalmente devido à distribuição de campos transferidos, e também à distribuição de gradientes de campos elétricos, enquanto que no ^{57}Fe , este é devido principalmente à distribuição de magnitudes de momentos magnéticos (μ_{Fe}), que dá origem a uma distribuição de campos dipolares, e à distribuição de campos transferidos. No caso do sistema Gd-Co as linhas do ^{59}Co sofrem alargamento com o tempo de moagem devido à distribuição de campos dipolares (por causa da distribuição de magnitudes de momentos magnéticos μ_{Co}), à distribuição de campos transferidos e possivelmente à distribuição de gradientes de campo elétrico também, uma vez que este núcleo possui momento quadrupolar.

Para um tempo de moagem fixo, a largura da linha de RMN varia com a potência de r.f. Isto ocorre porque diferentes potências de rf excitam regiões com diferentes anisotropias magneto-cristalinas locais (como por exemplo, paredes e domínios), o que influi na largura de linha de RMN. Conforme o tempo de moagem aumenta, a diminuição do tamanho dos grãos leva à situação, energeticamente mais favorável, da existência de monodomínios, ou seja, regiões de magnetização uniforme. Esta situação é verificada nos espectros de RMN quando a largura da linha passa a independe da potência de r.f. No sistema Gd-Co, o estudo do sinal de RMN em função da potência de r.f., e os espectros feitos com diferentes valores desta, mostrou o desaparecimento das paredes de domínio após 5 h de moagem.

A técnica de RMN-pulsada foi apropriada no estudo das propriedades hiperfinas de amostras com até algumas horas de moagem, de ambos os sistemas. Proporcionou informações que estão além do alcance da técnica de difração de raios-X sobre efeitos locais, como vizinhanças atômicas e estrutura magnética, que se modificaram com o tempo de moagem. Na literatura existem poucos trabalhos sobre o emprego da técnica de RMN no estudo de sistemas preparados por moagem mecânica. Este trabalho contribui neste sentido.

Uma sugestão para a continuação deste trabalho seria a comparação entre amostras amorfas preparadas por diferentes técnicas utilizando a RMN. Muitas vezes, as amostras preparadas em forma de filmes, por exemplo, são magneticamente moles, favorecendo em parte a intensidade do sinal de RMN. Com isso poderíamos estudar mais continuamente os efeitos locais causados pela não cristalinidade, desde um grau pequeno e intermediário de desordem na rede cristalina (proporcionado pela técnica de moagem), até o estado

amorfo (em forma de filme). Outra sugestão seria o estudo de amostras preparadas por moagem a partir de outras fases de Laves com estrutura C15, incluindo uma sistemática na preparação das amostras a fim de compreender melhor a ocorrência da segregação dos elementos. Também é uma continuação natural deste trabalho a tentativa de obtermos, por moagem, uma amostra pura de Gd fcc e medir o campo hiperfino dos $^{155,157}\text{Gd}$ nesta, através da RMN. Isto ajudaria a identificar com mais segurança as linhas que ocorrem nos espectros de RMN após a segregação.

Bibliografia

- [1] Cartão ASTM nº 34-363, JCPDS - International Center for Diffraction Data (1992)
- [2] Cartão ASTM nº 15-424, JCPDS - International Center for Diffraction Data (1992)
- [3] M. Cyrot e M. Lavagna, *J. Physique* **40** (1979) 763
- [4] K. H. J. Buschow, *Ferromagnetic Materials* **1**, Ed. E. P. Wohlfarth, North Holland (Amsterdam 1980) 297
- [5] E. Burzo, *Int. J. Mag.* **3** (1972) 161
- [6] E. Dormann, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **14**, Eds. K. A. Gschneidner Jr. e L. Eyring, Elsevier (Amsterdam 1991) 63
- [7] E. Browne, J. M. Dairiki e R. E. Doebler, *Table of Isotopes*, Eds. C. M. Lederer e V. S. Shirley, John Wiley (Nova Iorque 1978)
- [8] T. Egami, *Rep. Prog. Phys* **47** (1984) 1601
- [9] A. I. Gubanov, *Sov. Phys. - Sol. Stat. Phys.* **2** (1960) 468
- [10] P. Panissod, *Helv. Phys. Acta* **58** (1985) 60
- [11] A. W. Weeber e H. Bakker, *Physica B* **153** (1988) 93
- [12] V. A. P. Rodríguez, “*Síntese de Soluções Sólidas Metálicas por Processamento Mecânico e por Congelamento de Vapor*”, Tese de Doutorado (1995), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
- [13] J. M. D. Coey e K. Moorjani, “*Magnetic Glasses*” Elsevier (Amsterdam 1984)
- [14] K. Fukamichi, T. Goto, T. Fukunaga, K. Suzuki, *Mat. Sci. and Eng.* **A133** (1991) 245

- [15] A. Y. Yermakov, Y. Y. Yurchikov e V. A. Barinov, *Phys. Met. Metall.* **53**, 2 (1982) 90
- [16] V. A. Barinov, Y. Y. Yurchikov e A. Y. Yermakov, *Phys. Met. Metall.* **60**, 2 (1985) 76
- [17] H. Wada e M. Shiga, *Nuc. Instr. and Met. in Phys. Res.* **B76** (1993) 301
- [18] C. Larica, K. M. B. Alves, E. Baggio-Saitovitch, A. P. Guimarães, *J. Mag. Mag. Mat* **145** (1995) 306
- [19] E. C. Passamani, V. A. P. Rodríguez, S. K. Xia, M. Ghafari, S. L. Bud'ko e E. Baggio-Saitovitch, *J. Mag. Mag. Mat* **140-144** (1995) 2197
- [20] T. Alonso, Yinong Liu, Tc. Parks e P. G. Mc Cormick, *Scrip. Met. Mat.* **25** (1991) 1607
- [21] J. M. D. Coey, “*Magnetism in Amorphous Solids*” Notas para os leitores da Escola de Primavera em Sólidos Amorfos (Trieste 1982)
- [22] J. P. Gavigan, D. Givord, H. S. Li e J. Voiron, *Physica B* **149** (1988) 345
- [23] J. M. D. Coey, *J. Appl. Phys.* **49**, 3 (1978) 1646
- [24] R. A. Alben, J. I. Budnick e G. S. Cargill, “*Metallic Glasses*”, Eds J. J. Gilman e H. J. Leamy, American Society for Metals, Metals Park (Ohio 1978) 304
- [25] L. J. Tao, S. Kirkpatrick, R. J. Gambino e J. J. Cuomo, *Sol. Stat. Comm.* **13** (1973) 1491
- [26] N. Heiman e K. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 13 (1974) 778
- [27] M. Cyrot, D. Gignoux, F. Givord e M. Lavagna, *J. Physique* **40** (1979) C5-171
- [28] I. A. Campbell, *J. Phys. F: Met. Phys.* **2** (1972) L47
- [29] A. Troper, O. L. T. de Menezes e A. A. Gomes, *J. Phys. F: Met. Phys.* **9**, 12 (1979) 2457
- [30] P. Panissod, J. Durand, J. I. Budnick, *Nuc. Instrum. and Met.* **199** (1982) 99.
- [31] E. Burzo, *Rev. Roum. Phys.* **22** (1977) 607

- [32] Taeko Yonamine, “*Bicamadas Ferrimagnéticas Macroscópicas Y-Co / Gd-Co amorfas*” Tese de Mestrado (1995), Universidade de São Paulo
- [33] N. Heiman, K. Lee e R. I. Potter, *Proc. da Conf. AIP* **29** (1975) 130
- [34] J. J. Rhyne, *Proc. da Conf. AIP* **29** (1975) 182
- [35] A. P. Guimarães, “*Introduction to Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*” (1996) a ser publicado
- [36] R. Harris, M. Plischke e M. J. Zuckermann, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 3 (1973) 160
- [37] A. Serebryakov, *Mat. Sci. Forum* **88-90** (1992) 133
- [38] B. D. Cullity, “*Elements of X-Ray Diffraction*” Addison-Wesley (Reading 1956)
- [39] A. H. Morrish, “*Physical Principles of Magnetism*”, Wiley (Nova Iorque 1965)
- [40] M. A. H. Mc Causland e I. S. Mackenzie, “*Nuclear Magnetic Resonance in Rare Earth Metals*” Taylor & Francis (Londres 1980)
- [41] B. Bleaney, “*Hyperfine Structure and Electron Paramagnetic Resonance, in Hyperfine Interactions*”, Eds. A. J. Freeman e R. B. Frankel, Academic Press (Nova Iorque 1967)
- [42] V. L. B. de Jesus “*Estudo de Compostos Intermetálicos da Série Gd-Ni por Ressonância Magnética Nuclear*”, Tese de Mestrado (1996), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
- [43] C. P. Slichter, “*Principles of Magnetic Resonance*” Springer-Verlag (Berlin 1978)
- [44] R. C. O’Handley, *J. Appl. Phys.* **62**, 10 (1987) R15
- [45] A. C. Gossard e A. M. Portis, *Phys. Rev. Lett.* **3** (1959) 164
- [46] W. Zinn, *At. Energy Rev.* **12**, 4 (1974) 709
- [47] I. S. Oliveira e A. P. Guimarães, *J. Mag. Mag. Mat* (1997) aceito para publicação
- [48] C. Kittel e J. K. Galt, *Sol. Stat. Phys.*, Eds. F. Seitz e D. Turnbull, Academic Press (Nova Iorque 1956) 437
- [49] M. B. Stearns, *Phys. Rev.* **162** (1967) 496

- [50] E. Fukushima e S. B. W. Roeder, “*Experimental Pulse NMR*” Addison-Wesley (Reading 1981)
- [51] P. C. Riedi e G. D. Webber, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **14** (1981) 1159
- [52] H. H. Skilling, “*Electrical Engineering*”, J. Wiley (Nova Iorque 1965)
- [53] A. Biondo, “*Efeito da Moagem Severa nas Propriedades Estruturais, Magnéticas e Hiperfinas do Composto Intermetálico GdFe₂*”, Tese de Mestrado (1995), Universidade Federal do Espírito Santo
- [54] S. Hirose e Y. Nakamura, *J. Mag. Mag. Mat* **25** (1982) 284
- [55] M. Hug, *Phys. Stat. Sol.*, **74** (1982) 667
- [56] A. C. Barata, “*Ressonância e Relaxação Nuclear no GdCo₂*”, Tese de Doutorado (1988), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
- [57] B. D. Cullity, “*Introduction to Magnetic Materials*”, Addison-Wesley (Reading 1972)
- [58] D. Oleszak e P. Shingu, *J. Appl. Phys.* **79**, 6 (1996) 2975
- [59] A. L. de Oliveira, M. V. Tovar Costa, N.A. de Oliveira e A. Troper, comunicação privada
- [60] I. S. Oliveira, K. Nishimura, N. J. Stone, Y. Isikawa, D. Zákoucky e D. Doran, *Phys. Rev. B*, **49** (1993) 11886
- [61] A. J. Freeman e R. B. Frankel, “*Hyperfine Interactions*” Academic Press (Nova Iorque 1967) 725
- [62] F. Dintelmann, E. Dormann e A. Oppelt, *Sol. Stat. Comm.* **8** (1970) 1257
- [63] V. A. Vasil'kovskii, N. M. Kovtun, A. K. Kuprianov, S. A. Nikitin and V. F. Ostrovskii, *Sov. Phys. - JEPT* **38** (1974) 342
- [64] E. Dormann, U. Dressel, H. Kropp e K. H. J. Bushow, *J. Mag. Mag. Mat* **45** (1984) 207
- [65] P. C. Riedi e T. Dumelow, *Phys. Rev. B*, **36**, 9 (1987) 4595

- [66] J. D. Cashion, D. B. Prowse e A. Vas, *J. Phys C: Sol. Stat. Phys.* **6** (1973) 2611
- [67] J. M. Genin, Ph. Bauer e M. J. Besnus, *Phys. Stat. Sol.*, **64** (1981) 325
- [68] F. J. Litterst, A. Ogrodnik e G. M. Kalvius, *Hyper. Int.* **4** (1978) 879
- [69] T. Kemény, F. J. Litterst, I. Vincze e R. Wäppling, *J. Phys. F: Met. Phys.* **13**, (1983) L37
- [70] J. A. Cannon, J. I. Budnick, T. J. Burch, K. Raj e I. Wang, *J. Mag. Mag. Mat* **3** (1976) 255

“ESTUDO POR RMN DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA DOS COMPOSTOS INTERMETÁLICOS GD CO₂ E GD FE₂”

CHRISTIANA VILLAS-BÔAS TRIBUZY

Tese de Mestrado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:

Alberto Passos Guimarães Filho - Presidente

Frank Patrick Missel

Elisa Maria Baggio Saitovitch

Armando Yoshihaki Takeuchi - Suplente

Rio de Janeiro, 06 de fevereiro de 1997